

Darstellung und Reaktionen von substituierten 1,3-Dioxoliumsalzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Claus Peter Heinrich
aus Leipzig

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg

Darstellung und Reaktionen von substituierten 1,3-Dioxoliumsalzen

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde
der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Claus Peter Heinrich

aus Leipzig

Marburg 1966

Kleinoffsetdruck: Görich & Weiershäuser, Marburg



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Philipps-
Universität Marburg/Lahn als Dissertation angenommen
am 21. 11. 1966

Tag der mündlichen Prüfung: 7. 12. 1966

Berichterstatter: Prof. Dr. K. Dimroth

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Böhme

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet

1.1.1.	Einleitung	1
1.1.2.	Die Eltern	2
1.1.3.	Die Kindheit und Jugend	3
1.1.4.	Die Ausbildung	4
1.1.5.	Die Berufswahl	5
1.1.6.	Die Ehe	6
1.1.7.	Die Kinder	7
1.1.8.	Die Eltern im Alter	8
1.1.9.	Die Eltern im Tode	9
1.1.10.	Die Eltern im Jenseits	10
1.1.11.	Die Eltern im Paradies	11
1.1.12.	Die Eltern im Himmel	12
1.1.13.	Die Eltern im Reich der Seligen	13
1.1.14.	Die Eltern im Reich der Gerechten	14
1.1.15.	Die Eltern im Reich der Heiligen	15
1.1.16.	Die Eltern im Reich der Glorifizierten	16
1.1.17.	Die Eltern im Reich der Erleuchteten	17
1.1.18.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	18
1.1.19.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	19
1.1.20.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	20
1.1.21.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	21
1.1.22.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	22
1.1.23.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	23
1.1.24.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	24
1.1.25.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	25
1.1.26.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	26
1.1.27.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	27
1.1.28.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	28
1.1.29.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	29
1.1.30.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	30
1.1.31.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	31
1.1.32.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	32
1.1.33.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	33
1.1.34.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	34
1.1.35.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	35
1.1.36.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	36
1.1.37.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	37
1.1.38.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	38
1.1.39.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	39
1.1.40.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	40
1.1.41.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	41
1.1.42.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	42
1.1.43.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	43
1.1.44.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	44
1.1.45.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	45
1.1.46.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	46
1.1.47.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	47
1.1.48.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	48
1.1.49.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	49
1.1.50.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	50
1.1.51.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	51
1.1.52.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	52
1.1.53.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	53
1.1.54.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	54
1.1.55.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	55
1.1.56.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	56
1.1.57.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	57
1.1.58.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	58
1.1.59.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	59
1.1.60.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	60
1.1.61.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	61
1.1.62.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	62
1.1.63.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	63
1.1.64.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	64
1.1.65.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	65
1.1.66.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	66
1.1.67.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	67
1.1.68.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	68
1.1.69.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	69
1.1.70.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	70
1.1.71.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	71
1.1.72.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	72
1.1.73.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	73
1.1.74.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	74
1.1.75.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	75
1.1.76.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	76
1.1.77.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	77
1.1.78.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	78
1.1.79.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	79
1.1.80.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	80
1.1.81.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	81
1.1.82.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	82
1.1.83.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	83
1.1.84.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	84
1.1.85.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	85
1.1.86.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	86
1.1.87.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	87
1.1.88.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	88
1.1.89.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	89
1.1.90.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	90
1.1.91.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	91
1.1.92.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	92
1.1.93.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	93
1.1.94.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	94
1.1.95.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	95
1.1.96.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	96
1.1.97.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	97
1.1.98.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	98
1.1.99.	Die Eltern im Reich der Erhabenen	99
1.1.100.	Die Eltern im Reich der Erhöhten	100



Digitized by the Internet Archive
in 2026

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
<u>THEORETISCHER TEIL</u>	
1. Problemstellung	1
2. Einleitung	2
3. Beschreibung und Diskussion der Versuche	6
3.1. Synthese des 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates	6
3.1.1. Darstellung der 2-Alkoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxole	6
3.1.2. Abspaltung der Alkoxy-Gruppe	11
3.1.3. Spektroskopische Beweise für das dargestellte 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-Kation	13
3.1.3.1. IR-Spektren	13
3.1.3.2. UV-Spektren	13
3.1.3.3. NMR-Spektren	14
3.1.3.4. Massenspektrum	18
3.1.4. Reaktionen des Kations	19
3.1.5. Versuche zur Darstellung von 2-Phenyl-1,3-benzodioxol	24
3.1.6. Versuch zur Abspaltung der Alkoxy-Gruppe mit Antimonpentachlorid	28
3.2. Synthese des 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates	30
3.2.1. Darstellung des 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxols	30
3.2.2. Abspaltung der Methoxy-Gruppe mit BF_3 -ätherat oder ätherischer HBF_4	31
3.2.3. Spektroskopische Beweise für das dargestellte Kation	31
3.2.4. Reaktionen des Kations	35

	Seite
3.3. Versuche zur Darstellung des 2-Phenylphenanthreno(9,10-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates	36
3.3.1. Das Photoaddukt aus Benzaldehyd und Phenanthrenchinon	36
3.3.2. Kondensation von 9,10-Dihydroxyphenanthren mit Orthobenzoesäure-ester	37
3.4. Synthese des 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates	37
3.4.1. Darstellung und Strukturbeweis von Orthomesitylsäure-trimethylester	37
3.4.2. Kondensation mit Brenzcatechin	38
3.4.3. Abspaltung der Methoxy-Gruppe mit BF_3 -ätherat oder ätherischer HBF_4 und Hydrolyse	40
3.4.4. Dialkoxy-arylcarbonium-Salze als Alkylierungsmittel	41
3.4.5. Ein neuer Weg zum 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-System	45
3.5. Reaktion des 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxols mit BF_3 -ätherat	46
3.5.1. Isolierung und Aufklärung der gebildeten Produkte	47
3.5.2. Vorschlag eines Reaktionsmechanismus	48
3.6. Versuche zur Alkylierung cyclischer Carbonate	51
3.6.1. Brenzcatechin-carbonat	51
3.6.2. Vinylen-carbonat	54
3.6.3. Äthylenglykol-carbonat	55
3.7. Alkylierung von 1,3-Dioxan-2-on mit Triäthylloxonium-fluoroborat	56
3.7.1. Reaktion von 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat mit Alkoholat und Hydrolyse	56

	Seite
3.7.2. Struktur des hochviskosen Neben- produktes	60
3.7.3. Alkylierbarkeit und Carbonylfre- quenz cyclischer Carbonate	61
3.8. Umsetzung cyclischer Orthokohlen- säure-ester mit ätherischer HBF_4	63
3.8.1. 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat	63
3.8.2. 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoro- borat	65
4. Zusammenfassung	68

	Seite
<u>EXPERIMENTELLER TEIL</u>	
1. 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol	71
2. 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol	72
3. 2-Phenyl-2-propyloxy-1,3-benzodioxol	72
4. 2-Allyloxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol durch Umesterung	73
5. 2-Äthoxy-1,3-benzodioxol	73
6. 2-Äthoxy-2-methyl-1,3-benzodioxol	74
7. 2-Äthoxy-2-äthyl-1,3-benzodioxol	74
8. 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol	75
9.1. Umsetzung von 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol mit Bortrifluorid-ätherat	75
9.2. Umsetzung von 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol mit ätherischer HBF_4	77
10. BF_4 -Bestimmung	77
11. Hydrolyse von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung	78
12. 2,2-Diphenyl-1,3-benzodioxol	79
13.1. 2-Phenyl-2-(p-tolyl)-1,3-benzodioxol	79
13.2. Kondensation von 4-Methyl-benzophenon-dichlorid mit Brenzcatechin	80
14.1. 2-(p-Anisyl)-2-phenyl-1,3-benzodioxol	80
14.2. Kondensation von 4-Methoxy-benzophenon-dichlorid mit Brenzcatechin	81
15. Spaltung des 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxols mit Phenylmagnesiumbromid	81
16. Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat mit	82
16.1. Natrium-methylat	82
16.2. Natriumäthylat	83
16.3. Natriumallylat	83
17. 2-Methyl-2-phenyl-1,3-benzodioxol	83

	Seite
18.1. 2-Phenyl-1,3-benzodioxol durch Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat mit LiAlH_4	84
18.2. Kondensation von Brenzcatechin mit Benzaldehyd	85
19. Ringspaltung von 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol mit LiAlH_4	85
20. 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol	86
21. 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat	87
22. Hydrolyse von 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat	87
23.1. Umsetzung von 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat mit Phenyl-magnesiumbromid	88
23.2. Kondensation von Benzophenon-dichlorid mit 2,3-Dihydroxy-naphthalin	88
24. Photoaddukt aus Benzaldehyd und Phenanthrenchinon	89
25. Orthomesitylsäure-trimethylester	89
26. 2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxol	90
27. 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat	92
28. Mesitylsäure-(2-hydroxy-phenylester)	92
29. Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat	92
30. Umsetzung von Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat mit 2,6-Dimethylpyron-(4)	93
31. Umsetzung von Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat mit Brenzcatechin	94
32. 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat durch Umsetzung von Dimethoxy-phenylcarbonium-fluoroborat mit Brenzcatechin	94

	Seite
33. Umsetzung von Dimethoxy-phenylcar- bonium-fluoroborat mit 2,6-Dimethyl- pyron-(4)	95
34. Umsetzung von 2,2-Dimethoxy-1,3-benzo- dioxol mit BF_3 -Ätherat	95
35. Alkylierungsversuch von Brenzcatechin- carbonat mit Triäthyloxonium-fluoro- borat	97
36. 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat	97
37. 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan	98
38. Hydrolyse von 2-Äthoxy-1,3-dioxenium- fluoroborat	98
39. 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat durch Umsetzung von 2,2-Diäthoxy-1,3- dioxan mit ätherischer HBF_4	100
40. 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat	101
41. Umsetzung von 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium- fluoroborat mit Natriumäthylat	101
42. Hydrolyse von 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium- fluoroborat mit Natriumhydrogencarbonat	101
Literaturverzeichnis	103

Hinweis:

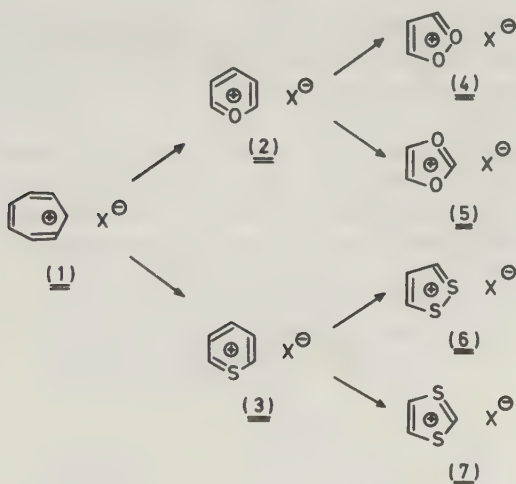
In dieser Arbeit sind die Formeln durchlaufend mit dop-
pelt unterstrichenen arabischen Zahlen bezeichnet.
Hochgestellte arabische Ziffern verweisen auf die Anga-
ben des Literaturverzeichnisses am Ende der Arbeit.

T H E O R E T I S C H E R T E I L

1. Problemstellung

Ungesättigte Ringsysteme mit $4n + 2$ delokalisierten π -Elektronen zeichnen sich nach E. HÜCKEL durch eine dem Benzol ähnliche „Stabilität“ aus. Diese Theorie des aromatischen Zustandes hat die präparative organische Chemie zu vielen neuen Synthesen angeregt. Auch die vorliegende Arbeit hat hier ihren Ausgangspunkt.

Ersetzt man im Tropylium-Kation (1) eine $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe durch ein Sauerstoff- oder ein Schwefelheteroatom, so erhält man ein Pyrylium-(2) bzw. ein Thiopyryliumsalz (3):

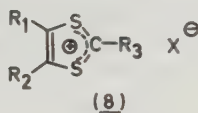
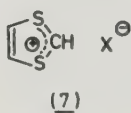


Ein nochmaliger Ersatz einer $-\text{CH}=\text{CH}-$ Gruppe durch Sauerstoff bzw. Schwefel führt zum 1,2- (4) oder 1,3-Dioxolium-System (5) bzw. dem 1,2- (6) oder 1,3-Dithiolium-System (7).

Versuche zur Synthese des 1,3-Dioxolium-Kations (5) bzw. eines seiner Substitutionsprodukte, sind Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

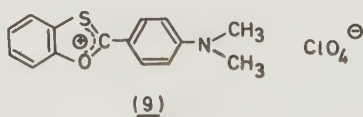
2. Einleitung

Das schwefelanaloge, unsubstituierte 1,3-Dithiolium-Kation (7) ist 1962 von E. KLINGSBERG¹⁾ beschrieben worden,



Substitutionsprodukte (8) dieses quasi-aromatischen 5-Ringsystems kennt man schon länger^{2) 3) 4) 5) 6)}.

Der Ersatz eines Schwefelatoms im 1,3-Dithiolium-System (7) durch Sauerstoff führt zu den 1,3-Oxathiolium-Salzen. R. WIZINGER und D. DUERR⁷⁾ konnten aus Monothio-brenzcatechin, p-Dimethylaminobenzoesäure, Phosphoroxychlorid und Perchlorsäure das äußerst unbeständige 2-(4-Dimethylaminophenyl)-1,3-benzoxathiolium-perchlorat (9) herstellen:



Über 1,3-Dioxolium-Derivate ist bisher wenig bekannt. Wahrscheinlich ist die Ausbildung von 1,3-Benzodioxolium-Strukturen für die Stabilität der folgenden Verbindungen verantwortlich zu machen.

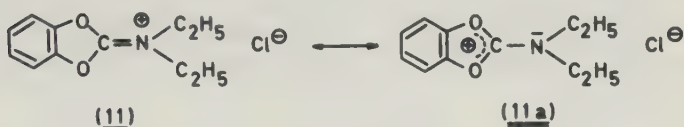
Durch thermische Zersetzung von o-Chinondiaziden erhielten

W. RIED und R. DIETRICH⁸⁾ Ketenacetale des Typs (10):

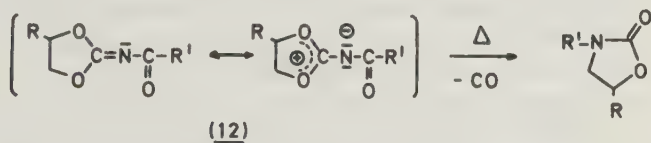


Bei Einbeziehung des Doppelbindungselektronenpaares in den Cyclopentadienring entstehen 2 quasi-aromatische Ringsysteme.

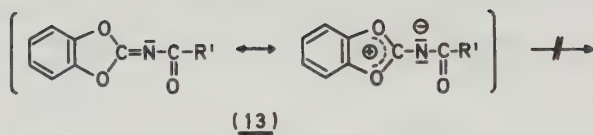
In einer Mitteilung von H. GROSS und J. RUSCHE⁹⁾ wird über die Bildung von 1,3-Benzodioxolon-diäthylimidiniumchlorid (11) berichtet.



Eine starke Bande bei 1730/cm im Ultrarotspektrum wird der C=N-Bindung zugeordnet. Die quasi-aromatische Grenzstruktur (11a) scheint daher nur wenig Gewicht zu besitzen. Ganz neu ist die Arbeit von J. BURKHARDT und Mitarbeitern¹⁰⁾, die eine äußerst leicht eintretende Umlagerung von 2-Acylimino-1,3-dioxolanen (12) zu Oxazolidonen beobachtet haben.

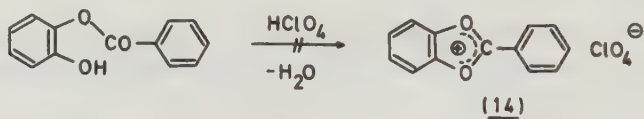


2-Acylimino-1,3-benzodioxol (13) lagert dagegen nicht um.

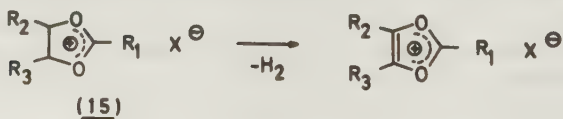


Als Grund für die thermische Stabilität von (13) wird dessen Resonanzstabilisierung angesehen.

Um die Synthese des 1,3-Benzodioxolium-Kations (14) hat sich A. T. BALABAN¹¹⁾ bemüht. Vergebens hat er versucht, Brenzcatechin-monobenzoat mit 70 %-iger Perchlorsäure zum Ringschluß zu zwingen:

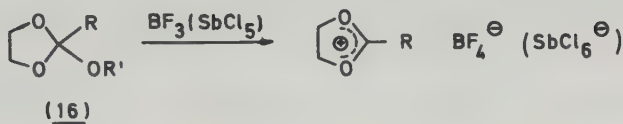


Um zu den 1,3-Dioxolium-Salzen zu kommen, hat H. MEERWEIN¹²⁾ den Versuch unternommen, die von ihm hergestellten 1,3-Dioxolenium-Salze (15) zu dehydrieren:

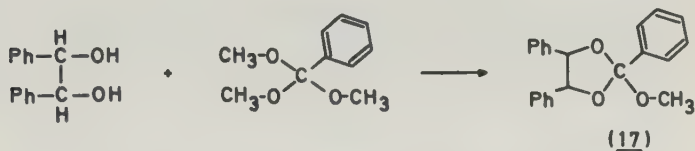


Die Versuche hatten aber nicht den gewünschten Erfolg. Die Dioxolenium-Salze, die 5-Ringverbindungen, die also noch eine gesättigte -CHR₂-CHR₃-Gruppe enthalten und kein quasi-aromatisches Kation bilden können, sind nach H. MEERWEIN¹³⁾ leicht aus 1,3-Dioxolan-Derivaten (16) mit Triphenylcarbonium-fluoroborat, Bortrifluorid-

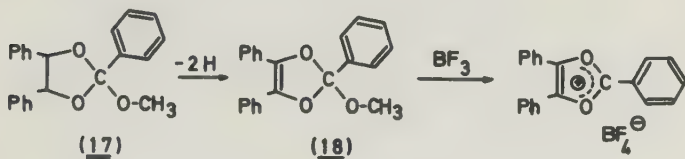
Ätherat oder Antimonpentachlorid zugänglich:



Ein 2,4,5-triaryl-substituiertes 1,3-Dioxolan, das 2-Methoxy-2,4,5-triphenyl-1,3-dioxolan (17), versuchte K. SCHROMM¹⁴⁾ aus Orthobenzoesäure-trimethylester und Hydrobenzoin herzustellen:



(17) sollte dann mit 2,4,6-Triphenylphenoxy zum 2-Methoxy-2,4,5-triphenyl-1,3-dioxol (18) dehydriert und mit Bortrifluorid-Ätherat die Methoxy-Gruppe abgespalten werden:



Die Versuche scheiterten schon an der Synthese des 2-Methoxy-2,4,5-triphenyl-1,3-dioxolans (17).

Ein gänzlich anderer Weg zur Synthese des 1,3-Dioxolium-Systems geht vom Brenzcatechin aus. Dieses

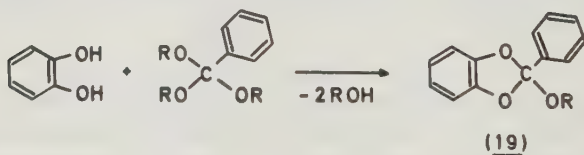
kondensierte K. SCHROMM¹⁴⁾ mit Orthobenzoesäure-trimethylester zu 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol. Mit der Nacharbeitung der Versuche von K. SCHROMM und deren weiteren Ausbau beginnt meine Arbeit.

3. Beschreibung und Diskussion der Versuche

3.1. Synthese des 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates

3.1.1. Darstellung der 2-Alkoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxole

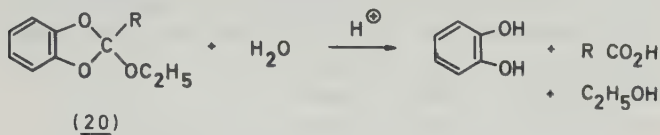
Die erste Stufe der Synthese besteht in der Kondensation von Brenzcatechin mit Orthobenzoesäure-trialkylester:



- (19_a) R = -CH₃
 b) R = -C₂H₅
 c) R = -C₃H₇

Man erwärmt die beiden Komponenten ohne Lösungsmittel. Indem der Alkohol abdestilliert, findet die Umesterung statt, deren Mechanismus später (S. 43) diskutiert wird. Die Ausbeuten bei dieser Reaktion betragen 68 - 69 %. Alle diese Orthoester (19_{a-c}) sind ölige, esterartig riechende, farblose Flüssigkeiten, die in Wasser unlöslich und beständig gegen wässrige Alkalien sind. Mit starken Säuren entsteht in quantitativer Ausbeute Brenzcatechin-monobenzoat, während die durch H oder

aliphatische Reste substituierten Brenzcatechin-ortho-ester (20) unter den gleichen Bedingungen bis zum Brenzcatechin und der Carbonsäure gespalten werden.



- (20a) R = -H¹⁵⁾
 b) R = -CH₃
 c) R = -C₂H₅

Die Signale der NMR-Spektren von (19a-c) lassen sich gut zuordnen, wie am Beispiel von (19b) gezeigt sei (in Klammern die relativen Intensitäten).

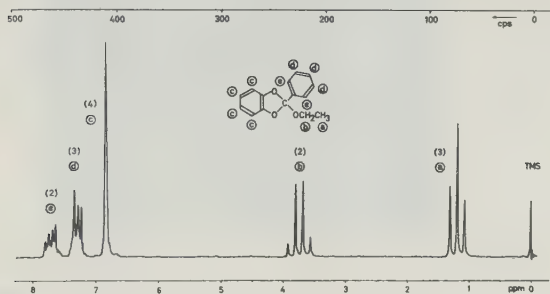


Abb.1 NMR-Spektrum des 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxols (in CCl₄)

Das kaum erkennbar aufgespaltene Singulett bei 6,85 ppm kann den 4 c-Protonen zugeordnet werden. Dies zeigt das NMR-Spektrum von o-Phenylencarbonat mit einem Singulett bei 7,43 ppm (in Deuteroacetone) und von den Verbindungen

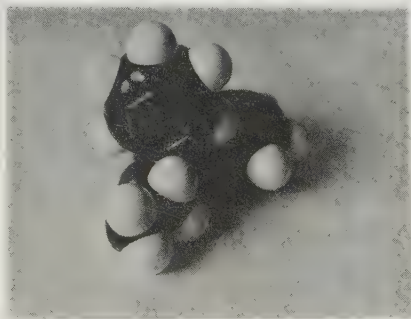
(20_a-c), ebenfalls mit einem Singulett bei 6,85 ppm. Die nicht unbeträchtliche Verschiebung der d-Protonen um 0,45 ppm sowie der e-Protonen um 0,90 ppm gegenüber den c-Protonen rührt wahrscheinlich von einer H-O-Brücke zur Alkoxy-Gruppe und zu den Ringsauerstoffatomen her. Ähnliche Beobachtungen wurden kürzlich auch von H. FOLLMANN¹⁶⁾ und H. WITZEL¹⁷⁾ gemacht.

Daß sich die Lage des e-Protonensignals von dem der d-Protonen nochmals so stark unterscheidet, ist nur so zu deuten, daß die freie Drehbarkeit des Phenylrestes und der Alkoxy-Gruppe am C-Atom 2 infolge gegenseitiger Behinderung erschwert ist, so daß sich die Phenylprotonen im Mittel in verschiedener Umgebung befinden.

Abb.2

(19_b)

Kalottenmodell



Es wurde ursprünglich angenommen, daß allein die Wechselwirkung der o-Protonen zum Sauerstoffatom der Alkoxy-Gruppe für eine Aufspaltung verantwortlich sei. Man sollte dann im Spektrum des 2-Methyl-2-phenyl-1,3-benzodioxols eine geringere Aufspaltung finden. Es ist aber die gleiche Aufspaltung der e- und d-Protonen wie im 2-Alkoxy-Derivat festzustellen.

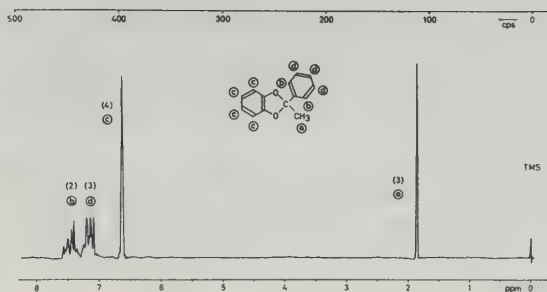


Abb.3 NMR-Spektrum des 2-Methyl-2-phenyl-1,3-benzodioxols (in CCl_4)

Daß die Aufspaltung infolge einer Rotationsbehinderung zustande kommt, geht aus dem NMR-Spektrum von 2-Phenyl-1,3-benzodioxol hervor. Die 5 Phenylprotonen spalten hier wesentlich schwächer auf, da das kleine H-Atom eine ungehinderte Rotation des Phenylrestes erlaubt.

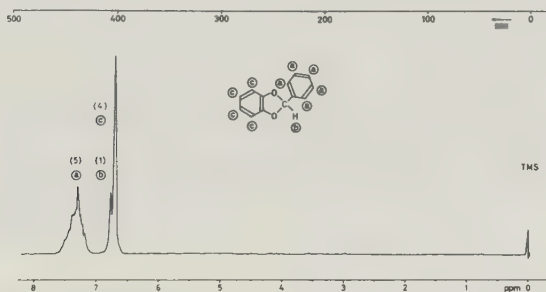


Abb.4 NMR-Spektrum des 2-Phenyl-1,3-benzodioxols (in CCl_4)

Das Singulett des Wasserstoffs am C-Atom 2 liegt bei

6,78 ppm und wird neben dem Singulett für die vier c-Protonen bei 6,70 ppm gerade noch aufgelöst⁺). Für die Richtigkeit der Signalzuordnungen sprechen auch die Kernresonanzspektren der beiden folgenden Vergleichssubstanzen.

2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-dioxolan (21) sollte die gleiche Aufspaltung der Phenylprotonen zeigen wie (19_b), 2-Phenyl-1,3-dioxolan (22) soll dagegen nur sehr schwach aufspalten. Diese Erwartungen werden durch die Messungen bestätigt:

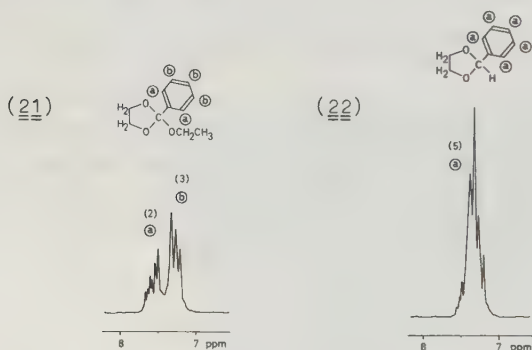


Abb.5 Ausschnitte aus den NMR-Spektren zwischen 7 und 8 ppm

Die Zahl der Linien für die Resonanzsignale der Phenylprotonen ergibt sich nicht mehr elementar. Es handelt sich um ein A_2B_2C -Spektrum.

⁺) Das NMR-Spektrum von 2-Äthoxy-1,3-benzodioxol (20_a) zeigt bei 6,85 ppm nur ein Singulett der Intensität 5. Das Singulett des Wasserstoffs am C-Atom 2 fällt daher mit dem Signal der 4 Brenzcatechin-Protonen zusammen.

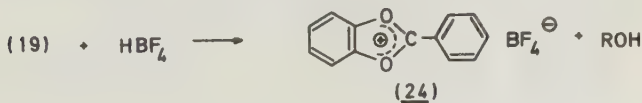
3.1.2. Abspaltung der Alkoxy-Gruppe

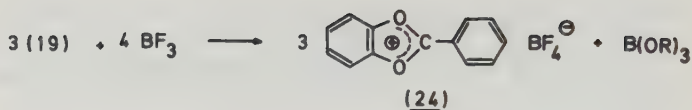
Durch Abspalten der Alkoxy-Gruppe am C-Atom 2 soll aus (19_a) bzw. (19_b) das 1,3-Benzodioxolium-System (23) entstehen.



Da der Sauerstoff elektronegativer als der Schwefel ist und seine Elektronen nicht so leicht dem cyclischen Konjugationssystem zur Verfügung stellen kann, war zu erwarten, daß das 1,3-Dioxolium-System instabiler als das auf S. 2 erwähnte 1,3-Dithiolium-System sein sollte. Während Thiophen bekanntlich ausgesprochen aromatischen Charakter besitzt, verhält sich Furan chemisch und spektroskopisch wie ein Dien¹⁸⁾. Auch theoretische Berechnungen zeigen dies¹⁹⁾. Sauerstoff hat eine geringere Tendenz zur Ausbildung von Oniumstrukturen als der Schwefel, wie aus einem Vergleich der Beständigkeit von Oxonium- und Sulfoniumverbindungen hervorgeht²⁰⁾.

Beim Zutropfen von HBF_4 bzw. Bortrifluorid-ätherat zur Lösung von (19) in trockenem Methylenchlorid entsteht sofort ein schwach rosa gefärbter kristalliner Niederschlag.

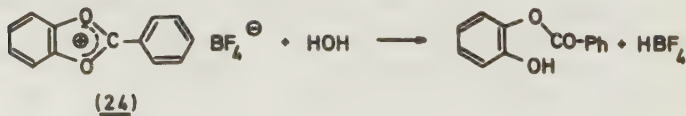




Die erhaltenen Kristalle erwiesen sich als das gesuchte 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat (24). Sie sind äußerst feuchtigkeitsempfindlich, zeigen aber alle Eigenschaften des nach der Synthese erwarteten Salzes. Die farblosen Kristalle schmelzen unter Gasentwicklung und Rotfärbung bei 155° - 160° im Einschmelzröhrchen. Für die Salznatur von (24) spricht die geringe Löslichkeit in unpolaren, die etwas bessere in polaren Solventien: Schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid, löslich in Acetonitril, DMSO, Aceton, leicht löslich in flüssigem SO_2 und Trifluoressigsäure.

Wegen der außergewöhnlichen Feuchtigkeitsempfindlichkeit konnten keine C,H-Analysen durchgeführt werden. Eine quantitative BF_4^- -Bestimmung liefert den erwarteten Wert. Allerdings ist bei einer BF_4^- -Bestimmung mit Nitron²¹⁾ die Fehlergrenze relativ groß (bis zu 5 %).

Aus einer eingewogenen Menge des Salzes wurde nach der Hydrolyse mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung annähernd die theoretische Menge Brenzcatechin-monobenzoat erhalten, dessen IR-Spektrum in allen Einzelheiten identisch mit dem der authentischen Verbindung aus Brenzcatechin und Benzoylchlorid²²⁾ ist. (24) reagiert also mit Wasser sofort unter Ringöffnung:



3.1.3. Spektroskopische Beweise für das dargestellte 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-Kation

3.1.3.1. IR-Spektren

Die Aufnahme eines IR-Spektrums von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat (24) in Acetonitril zeigt selbst bei sorgfältigem Arbeiten unter Feuchtigkeitsausschluß eine kleine Hydroxyl- und Carbonylbande neben einer äußerst intensiven Bande bei 1593/cm. Ob diese Bande bei 1593/cm der w-C=C-Schwingung zuzuordnen ist oder von einer Quasi-C=O-Schwingung herrührt, ist nicht zu entscheiden. Bei kurzem Öffnen der Kuvette erfolgt sofort Hydrolyse zum Brenzcatechin-monobenzoat (Abb.6), wie aus der stark angewachsenen Carbonylbande bei 1738/cm hervorgeht. Gleichzeitig nimmt die Intensität der 1593/cm-Bande ab.

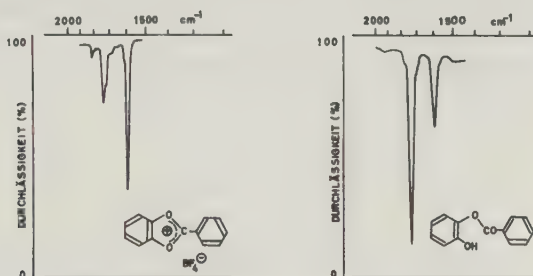


Abb.6 Ausschnitte aus den IR-Spektren im Bereich der C=O-Valenzschwingungen (in CH₃CN)

3.1.3.2. UV-Spektren

Auch die Aufnahme eines UV-Spektrums (Abb.7) bereitet wegen der Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Salzes

Schwierigkeiten. Die Extinktion konnte daher nicht bestimmt werden. Die Absorptionsmaxima in Methylenchlorid liegen bei 260 nm und bei 330 nm. Das kleine Maximum bei 275 nm entsteht durch Superposition mit dem bei der gleichen Wellenlänge liegenden Maximum für Brenzcatechin-monobenzoat, das auch in bestens getrocknetem Methylenchlorid in Spuren entsteht. Man kann ein Anwachsen dieses Maximums leicht beobachten, wenn man für einen Augenblick die Küvette öffnet, wobei Luftfeuchtigkeit das Kation zu Brenzcatechin-monobenzoat hydrolysiert.

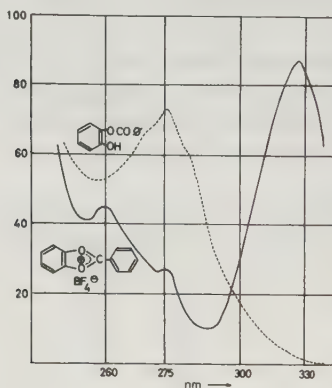


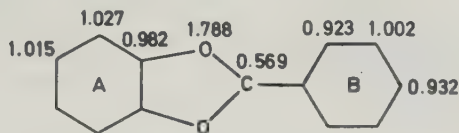
Abb.7 Elektronenspektren von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat und seines Hydrolyseproduktes (in CH_2Cl_2)

3.1.3.3. NMR-Spektren

Wie zu erwarten, zeigt das NMR-Spektrum des 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates in Perdeuterioacetonitril nur aromatische Protonen (Abb.8). Bei 8,12 ppm liegt ein Multipllett der Intensität 7 und bei

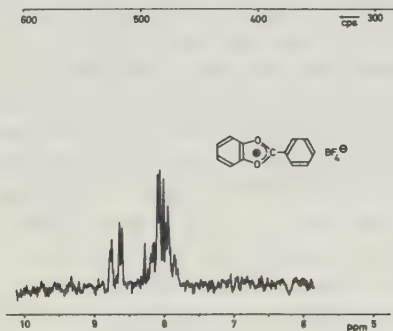
8,70 ppm ein noch feinaufgespaltenes Dublett ($J = 8$ cps) der Intensität 2. Das Dublett bei 8,70 ppm ließe sich den orthoständigen Protonen des Phenylrestes am C-Atom 2 zuordnen (vgl. das NMR-Spektrum des 2-Phenyl-naphtho-1,3-dioxolium-fluoroborates S. 32).

Eine HMO-Rechnung⁺ liefert für das 1,3-Benzodioxolium-System folgende Elektronendichten:



Danach konzentriert sich der größte Anteil der positiven Ladung auf das C-Atom 2. Es wäre daher nicht verwunderlich, wenn die o-Protonen im Ring B am weitesten nach schwachen Feldern verschoben sind.

Bei Zusatz von 2 bis 3 Tropfen Wasser zur NMR-Probe in



⁺ Die HMO-Rechnung wurde von Herrn Dr. A. SCHWEIG durchgeführt, wofür ich ihm sehr danke.

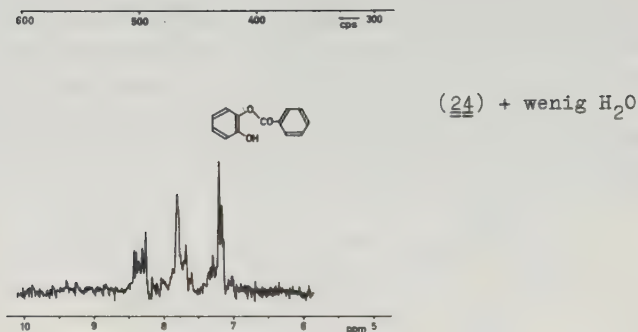


Abb.8 NMR-Spektrum von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat und seines Hydrolyseproduktes (in CD_3CN)

Perdeuteroacetonitril geht das Spektrum eindeutig in das des Brenzcatechin-monobenzoats über.

Eine wesentlich bessere Löslichkeit als in Deuteroacetonitril besitzt das 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat in flüssigem Schwefeldioxid. Die Signale schienen gegen externes TMS zunächst weniger verschoben als bei Verwendung von Deuteroacetonitril als Lösungsmittel (Abb.9). Das Multiplett liegt bei 7,46 ppm, das Dublett bei 8,18 ppm. Nimmt man aber auch einmal das NMR-Spektrum der Ausgangssubstanz (19a) in flüssigem Schwefeldioxid auf, so zeigt sich eine Verschiebung aller Signale um ungefähr 0,5 ppm nach höheren Feldern gegenüber Deuteroacetonitril als Lösungsmittel. Damit ist die relative Verschiebung der Signale bei Verwendung von flüssigem Schwefeldioxid und Deuteroacetonitril gleich groß:

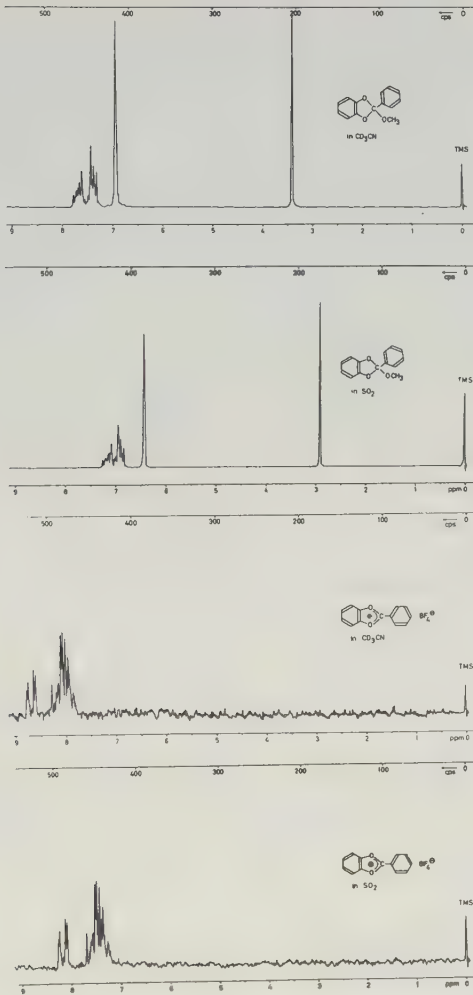


Abb.9 NMR-Spektren in flüssigem SO_2 und in CD_3CN zum Vergleich

3.1.3.4. Massenspektrum

Die Feuchtigkeitsempfindlichkeit und die wenig ausgeprägte Delokalisierung der positiven Ladung (HMO-Rechnung) im 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-System weisen darauf hin, daß die Resonanzenergie unseres „quasi-aromatischen“ Kations nicht sehr groß sein kann. Daß das 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-Kation dennoch eine nicht zu übersehende Stabilität besitzen muß, geht aus dem Massenspektrum des 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxols (MG=228) hervor.

Die Bildung der Fragmente bei dem monomolekularen Zerfall des Moleküls hängt ab:

- 1) von der Energie der zu spaltenden Bindung
- 2) von der sterischen Anordnung der Atome im Molekül und
- 3) von der Stabilität des gebildeten positiven und neutralen Bruchstückes²³⁾.

Der wichtigste Faktor ist die Stabilisierung der positiven Ladung im Fragment.

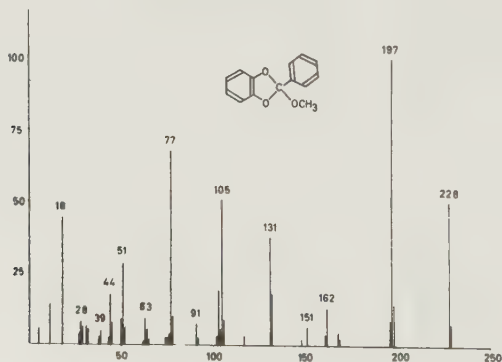


Abb. 10 Massenspektrum des 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxols

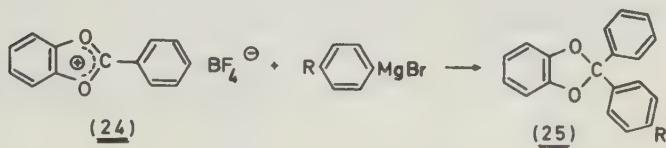
Durch Abspaltung eines OCH_3 -Radikals entsteht aus dem Molekülion der Masse 228 (2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol)⁺ das 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-Kation der Masse 197. Dieser Massenpeak besitzt bei weitem die größte Intensität im gesamten Spektrum (base peak). Er ist doppelt so hoch wie der Molekülpeak bei 228. Dies spricht für eine nicht unbeträchtliche Stabilität des 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-Systems.

Bei der Fragmentierung des Molekülions (228) kann neben dem Methoxylradikal auch ein Phenylradikal abgespalten werden. Man erhält das 2-Methoxy-1,3-benzodioxolium-Kation als Fragment der Masse 151. Die Intensität dieses Massenpeaks beträgt nur 6,5 %, ein Hinweis auf die geringe Bildungstendenz und Stabilität dieses Kations, dessen Synthese in der vorliegenden Arbeit auch vergeblich versucht wurde.

3.1.4. Reaktionen des Kations

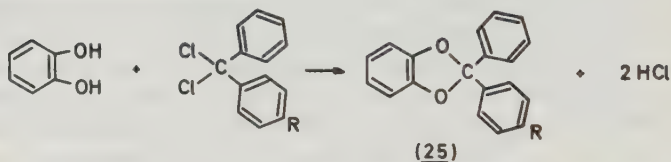
2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat reagiert mit Nucleophilen stets am C-Atom 2, wobei in 2-Stellung substituierte 2-Phenyl-1,3-benzodioxole entstehen.

Mit Grignardlösungen wurden die Verbindungen des Typs (25) erhalten:

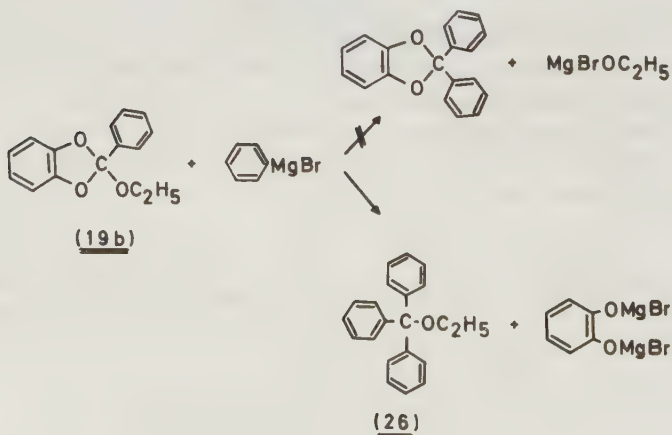


- (25=a) R = -H
 b) R = -CH₃
 c) R = -OCH₃

Die Ausbeuten bei dieser Reaktion sind aber sehr schlecht und betragen nur 10-20 %. Eine Identifizierung der entstandenen Stoffe (25a=c) ist leicht möglich, da man sie aus den entsprechenden Benzophenon-dichloriden durch Kondensation mit Brenzcatechin^{24) 25)} bequem darstellen kann.



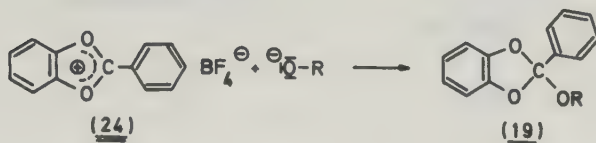
Setzt man nicht das Kation, sondern den cyclischen Orthoester (19b) mit Phenylmagnesiumbromid um, dann erhält man den Trityläther (26) und Brenzcatechin:



Bei Verwendung äquimolarer Mengen an Orthoester und Grignardverbindung gewinnt man die Hälfte der Ausgangs-

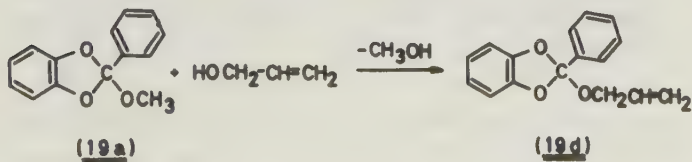
verbindung unverändert zurück. Durch den verschiedenartigen Reaktionsverlauf von Kation und Orthoester erfährt die angenommene Struktur des Salzes (24) eine wesentliche Stütze.

Eine weitere chemische Reaktion, die für das Vorliegen des 1,3-Benzodioxolium-fluoroborates spricht, ist die Umsetzung mit Natriumalkoholat. So reagiert das aus (19_b) und BF_3 -ätherat hergestellte Kation mit einer Lösung von Natrium-methylat in Methanol zu (19_a):



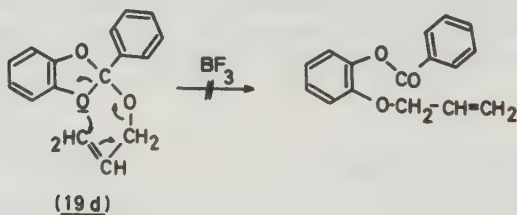
- (19_a) R = $-\text{CH}_3$
 b) R = $-\text{C}_2\text{H}_5$
 d) R = $-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$

Auch bei dieser Reaktion sind die Ausbeuten schlecht (26-27 %). Die aus (24) und Natriumallylat entstehende Verbindung (19_d) (Ausbeute nur 1,7 %) sollte trotz eindeutigen NMR-Spektrums unabhängig hergestellt werden. Dazu habe ich versucht, (19_a) mit überschüssigem trockenem Allylalkohol²⁶⁾ und wenig Sulfosalicylsäure umzuestern. Tatsächlich destilliert Methanol aus einer Mischung von (19_a), Allylalkohol und wenig Sulfosalicylsäure ab:



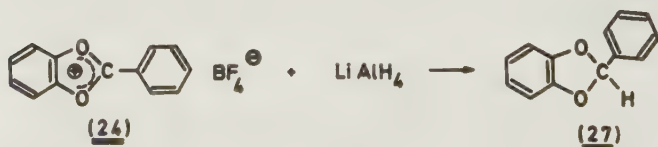
Anschließende Destillation liefert das gewünschte 2-Allyloxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol (19d) in einer Ausbeute von 54 %.

Ein Versuch (19d) mit katalytischen Mengen BF_3 -ätherat umzulagern, etwa zu folgendem Produkt, ist nicht gelungen.



Zu einem neuartigen Ketal des Acetophenons gelangt man, wenn man 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat mit einer ätherischen Lösung von Methylmagnesiumjodid zur Reaktion bringt. 2-Methyl-2-phenyl-1,3-benzodioxol ist eine farblose Flüssigkeit, die eindeutig durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum (Abb.3 S. 9) charakterisiert werden konnte.

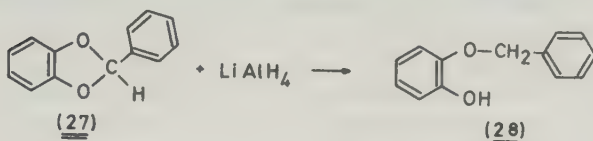
Die Umsetzung des 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates mit Lithiumaluminiumhydrid führt zu einem cyclischen Phenolacetal (27) des Benzaldehyds:



Diese Reaktion eröffnet einen Weg zu den bisher unbekannten Phenolacetalen aromatischer Aldehyde. Die sonst

üblichen Acetal-Darstellungsmethoden führen hier nicht zum Ziel.

Zur präparativen Darstellung von (27) wurde zu einer Suspension des Kations (24) in Äther eine ätherische Lösung von Lithiumaluminiumhydrid unter Eiskühlung zuge tropft. Das gebildete, im Äther gelöste Phenolacetal wurde während der Reaktion durch eine Fritte in eine wässrige alkalische Lösung von Kaliumcarbonat gesaugt. Dadurch sollte verhindert werden, daß entstandenes Phenolacetal (27) weiter mit dem zugegebenen LiAlH_4 unter Ringöffnung reagiert:



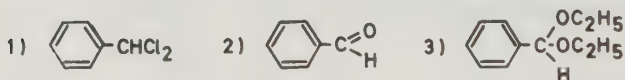
Nach Aufarbeiten der ätherischen Lösung betrug die Ausbeute an 2-Phenyl-1,3-benzodioxol (27) 20 % d. Th. (Fp = 51° – 52°). Eine Reaktion des LiAlH_4 mit dem BF_4^- -Anion könnte die geringe Ausbeute erklären.

Brenzcatechin-monobenzyläther (28) konnte in einer Ausbeute von 8 % d. Th. isoliert werden. (28) entsteht natürlich auch, wenn man das reine Phenolacetal (27) mit LiAlH_4 attackiert. Man muß allerdings zur erfolgreichen Ringspaltung mehrere Stunden mit Benzol refluxieren, also unter schärferen Bedingungen als in der oben beschriebenen Umsetzung arbeiten. Der erhaltene Brenzcatechin-monobenzyläther (Ausbeute: 62,5 %) wurde durch Analyse, IR- und NMR-Spektrum identifiziert. Die gleiche Substanz wurde 1957 von G. BERTI²⁷⁾ aus Brenzcatechin, KOH und Benzylchlorid erhalten.

3.1.5. Versuche zur Darstellung von 2-Phenyl-1,3-benzodioxol

Obgleich das erhaltene Phenolacetal durch Analyse, NMR- (Abb.4 S. 9) und UV-Spektrum gesichert werden konnte, habe ich versucht, (27) auf verschiedenen Wegen darzustellen.

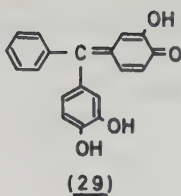
Mit folgenden Komponenten wurde die Kondensation mit Brenzcatechin vorgenommen:



Nach der glatt verlaufenden HCl-Abspaltung aus Benzophenon-dichlorid und Brenzcatechin (S. 20) erschien eine Kondensation mit Benzalchlorid sinnvoll. Aber beim Erwärmen von Brenzcatechin und Benzalchlorid setzte eine spontane Reaktion zum unten angegebenen Triphenylmethanfarbstoff (29) ein. Auch die Möglichkeit, anstelle des Phenols das nucleophilere Phenolat mit Benzalchlorid zum Ringschluß zu bringen, führte nicht zum Erfolg.

Bei der Verwendung von Benzaldehyd wurde nach einem Verfahren von G. SLOOF²⁸⁾, dem die Kondensation von Brenzcatechin mit Aceton gelang, Phosphorpentoxid zum Wasserentzug genommen.

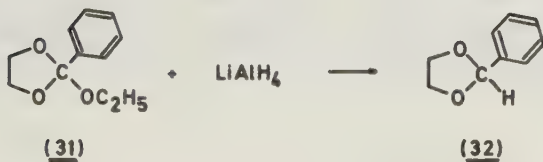
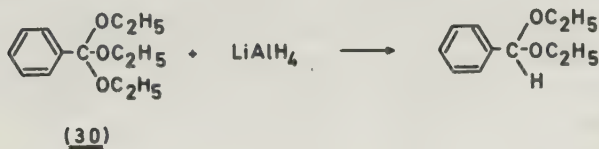
Auch das Diäthylacetal des Benzaldehyds verändert den Reaktionsverlauf nicht. Alle drei Komponenten reagieren mit Brenzcatechin eindeutig zu einem unerwünschten rotbraunen Triphenylmethanfarbstoff, der sich gut in Natronlauge mit grüner Farbe löst und beim Ansäuern wieder ausfällt. Wahrscheinlich handelt es sich um folgende Verbindung:



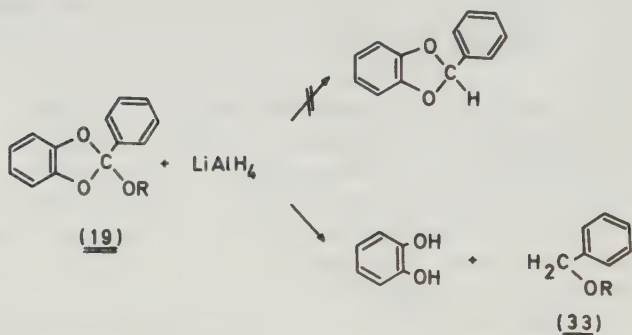
Verbrennungsanalyse und IR-Spektrum (breite, sehr intensive OH-Bande bei 3450/cm, langwellige C=O-Bande bei 1593/cm mit einer Schulter bei 1613/cm) stehen mit (29) in Einklang.

Eine geringe Menge des gesuchten Phenolacetals konnte durch Umsetzung von Benzaldehyd mit Brenzcatechin und P_4O_{10} in der Kälte mit Hilfe präparativer Dünnschichtchromatographie isoliert werden. Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum sind identisch mit dem aus Lithiumaluminiumhydrid und 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat entstandenen Produkt (27).

Ein anderer Weg zur Darstellung des Brenzcatechinbenzaldehyd-acetals ist der folgende. G. J. CLAUS und G. L. MORGENTHAU²⁹⁾ fanden, daß aliphatische Orthocarbonsäure-ester durch Lithiumaluminiumhydrid nur bis zu Acetalen reduziert werden. Dies konnte von mir auch in folgenden beiden Vorversuchen für nachstehende aromatische Orthoester (30), (31) bestätigt werden:



Obgleich 2-Phenyl-1,3-dioxolan (32) glatt in 30 %-iger Ausbeute aus 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-dioxolan (31) entsteht, führte die Reaktion des 2-Alkoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxols (19) mit Lithiumaluminiumhydrid zu einer Ringspaltung:

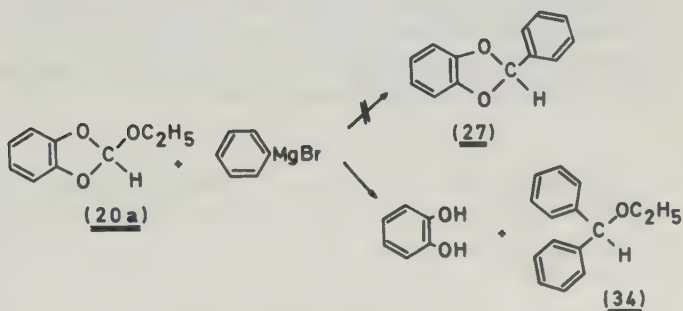


Isoliert wurden Brenzcatechin und Benzylalkyl-äther (33). Bei einem Ansatz von einem Mol LiAlH₄ und vier Mol (19) konnten 50 % an Ausgangsverbindung zurückgewonnen werden. Dieser Reaktionsverlauf erinnert an die Umsetzung von (19) mit Phenylmagnesiumbromid (S. 20), die ebenfalls unter Ringöffnung verlief.

Ein letzter Versuch, das Phenolacetal (27) zu synthetisieren, ergab sich aus den Ergebnissen von A. E. TSCHITSCHIBABIN³⁰). Aus Orthokohlensäure-tetra-äthylester und Phenylmagnesiumbromid erhielt er Orthobenzoesäure-triäthylester:



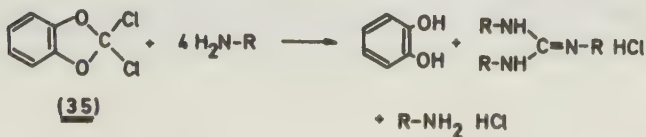
Die nucleophile Substitution der Äthoxy-Gruppe im 2-Äthoxy-1,3-benzodioxol (20a) durch einen Phenylrest sollte daher zu dem gewünschten Phenolacetal (27) führen. Nach der schon beschriebenen Umsetzung von 2-Alkoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol mit Phenylmagnesiumbromid war aber für die Reaktion von (20a) mit dem Phenyl-Grignard nicht die Verdrängung der Alkoxy-Gruppe, sondern eine Ringspaltung zu erwarten. Das Experiment bestätigte das:



Der entstandene Benzhydryläther (34) konnte durch Siedepunkt und NMR-Spektrum identifiziert werden.

Wenn auch die beschriebenen Versuche nicht zu einer unabhängigen Synthese des Phenolacetals (27) führten, so haben die Reaktionen der 1,3-Benzodioxole mit LiAlH_4 und Phenylmagnesiumbromid doch gezeigt, daß der 1,3-Benzodioxol-Ring nicht nur von Säuren, sondern auch von starken Nucleophilen geöffnet wird.

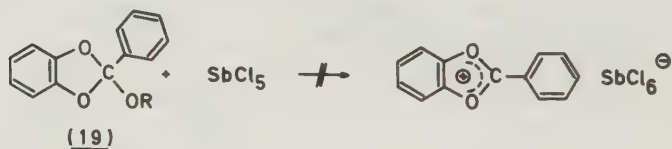
Eine analoge nucleophile Ringspaltung, die von H. GROSS et al.³¹⁾ beschrieben wird, sollte nicht unerwähnt bleiben:



Setzt man 4 Mol eines primären aromatischen Amins mit (35) ohne weitere HCl-abspaltende Mittel um, so entstehen die Hydrochloride der Triarylguanidine.

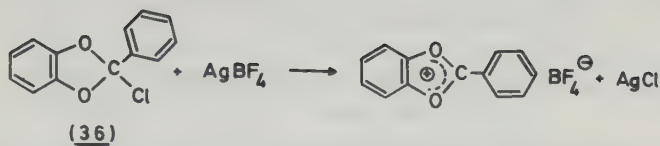
3.1.6. Versuch zur Abspaltung der Alkoxy-Gruppe mit Antimonpentachlorid

Die Abspaltung der Alkoxy-Gruppe aus 2-Alkoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol (19) sollte auch mit Antimonpentachlorid gelingen. Im allgemeinen sind die Hexachloroantimonate noch stabiler als die Fluoroborate. In der Hoffnung, ein weniger hygroskopisches Salz zu erhalten, habe ich die Umsetzung vorgenommen:

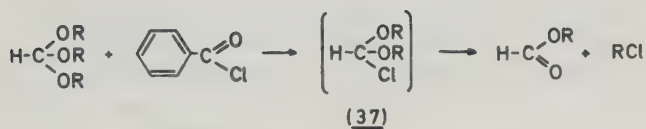


Tatsächlich fallen beim Zutropfen von Antimonpentachlorid in trockenem Tetrachlorkohlenstoff zu einer Lösung von (19) im gleichen Lösungsmittel farblose Kristalle aus, die vermutlich dem gewünschten Salz entsprechen. Sie färben sich aber schon nach kürzester Zeit schön dunkelblau. Wahrscheinlich wirkt das 5-wertige Antimon als Oxydationsmittel. Das erhaltene, feuchtigkeitsempfindliche blaue Produkt wurde nicht weiter untersucht.

Auch die folgende Synthesemöglichkeit für das 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat blieb ohne Erfolg. Es ist nämlich nicht gelungen, das Orthoesterchlorid (36) darzustellen, dessen Umsetzung mit Silberfluoroborat zum 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-Salz führen sollte.

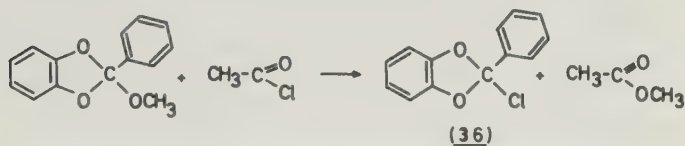


Bekannt ist die Spaltung von Orthoestern mit Säurechloriden³²⁾:



Kann das Zwischenprodukt (37) nicht in Alkylhalogenid und Ester spalten, so isoliert man ein sehr reaktionsfähiges Orthoesterchlorid. Zum Beispiel entsteht durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Orthoameisensäure-triphenylester Diphenoxychlormethan (38)³³⁾.

Aus 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol und Acetylchlorid bzw. Trichloracetylchlorid sollte das Orthoesterchlorid (36) entstehen, da eine Weiterreaktion (Bildung von Alkylhalogenid und Ester) ausgeschlossen ist:

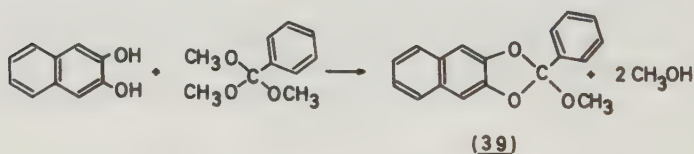


Leider findet unter den für die Bildung von (36) angegebenen Reaktionsbedingungen keine Reaktion statt. Die Ausgangskomponenten werden unverändert zurückgewonnen.

3.2. Synthese des 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates

3.2.1. Darstellung des 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho-(2,3-d)-1,3-dioxols

Analog wie Brenzcatechin läßt sich auch 2,3-Dihydroxynaphthalin mit Orthobenzoesäure-trialkylester kondensieren, zum Beispiel:



Das erhaltene 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol (39) ist fest ($F_p = 99^{\circ}-101^{\circ}$). Die Verbrennungsanalyse und das NMR-Spektrum sichern die Struktur. Das NMR-Spektrum in CCl_4 zeigt ein Singulett der Intensität 3 bei 3,5 ppm und ein Multiplett zwischen 7,2 und 7,8 ppm der Intensität 11.

Nimmt man das NMR-Spektrum in flüssigem Schwefeldioxid (Abb.11a, S. 32) auf, so findet man eine Verschiebung aller Signale um 0,5 ppm zu höheren Feldstärken. Das Signal der $-OCH_3$ -Protonen liegt jetzt bei 2,90 ppm und das Multiplett erstreckt sich von 6,7-7,3 ppm. Am rechten Ende des Multipletts ist eindeutig ein Singulett der Intensität 2 zu erkennen. Dieses könnte man aus folgenden Gründen den mit a gekennzeichneten Protonen (Abb.11a, S. 32) zuordnen:

- 1) Die Protonen besitzen die gleiche chemische Umgebung, sie sollten daher nicht aufspalten.
- 2) Die entsprechenden Protonen im 2-Äthoxy-2-phenyl-

1,3-benzodioxol liegen ebenfalls bei höchstem Feld (Abb.1, S. 7).

- 3) Das NMR-Spektrum von 2,3-Dihydroxynaphthalin zeigt an der gleichen Stelle bei 6,70 ppm ein Singulett der Intensität 2.
- 4) Erwartungsgemäß verschiebt sich dieses Signal im 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat nach schwachen Feldern (Abb.11b, S. 32).

3.2.2. Abspaltung der Methoxy-Gruppe mit BF_3 -ätherat oder ätherischer HBF_4

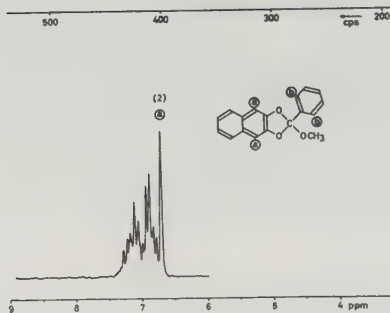
In einer uns bereits vertrauten Reaktion liefert das 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol (39) mit BF_3 -ätherat oder ätherischer HBF_4 ein gelbes 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat (40) vom Schmelzpunkt $\text{Fp} = 182^\circ\text{--}187^\circ$ (Ausbeute: 63 % d. Th.). Das Salz ist weniger feuchtigkeitsempfindlich als das homologe 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat.

3.2.3. Spektroskopische Beweise für das 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-Kation

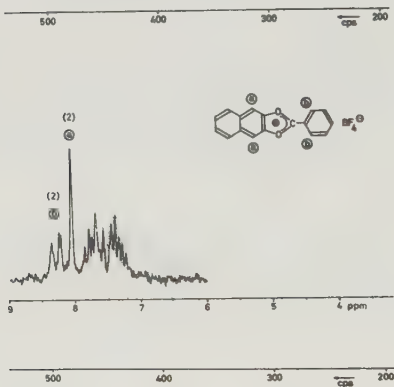
Das NMR-Spektrum in flüssigem SO_2 (Abb.11b) zeigt ein aufgespaltenes Dublett bei 8,30 ppm (Intensität 2), ein Singulett bei 8,05 ppm (Intensität 2) und ein Multiplett zwischen 7,20 und 7,90 ppm (Intensität 7). Ohne genaue Zuordnung macht das Spektrum schon eine wichtige Aussage: es liegen nur Phenylprotonen vor, die infolge der positiven Ladung nach schwachen Feldern verschoben sind.

Für die mit a und b gekennzeichneten Protonen, die der positiven Ladung am nächsten stehen, ist eine stärkere Verschiebung nach schwachen Feldern zu erwarten. Die a-Protonen sollten wieder ein Singulett der Intensi-

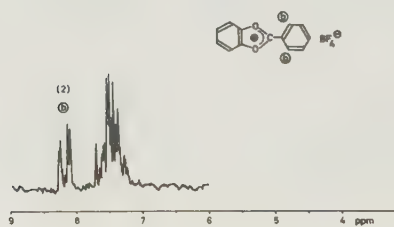
(a)



(b)



(c)



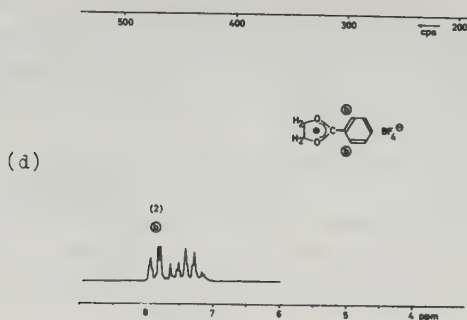


Abb.11 Zum Vergleich übereinander abgebildet die NMR-Spektren (in SO_2 bei -10°) von

- a) 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol
- b) 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat
- c) 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat
- d) 2-Phenyl-1,3-dioxolenium-fluoroborat

tät 2 liefern (vgl. Abb.11a). Es liegt daher nahe, das Singulett bei 8,05 ppm diesen Protonen zuzuordnen. Die Verschiebung dieses Signals gegenüber der Ausgangsverbindung beträgt somit 1,35 ppm. Das aufgespaltene Dublett der Intensität 2 bei 8,30 ppm ist das Signal der beiden ortho-Protonen (b) des Phenylrestes am C-Atom 2. Da aus den Reaktionen des 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates hervorgeht, daß die positive Ladung nur wenig delokalisiert ist, sich also überwiegend auf das C-Atom 2 beschränkt, müssen die b-Protonen stärker als die a-Protonen von der positiven Ladung beeinflusst sein, denn sie befinden sich näher an dem positiven C-Atom 2. Daß es sich bei dem Dublett bei 8,30 ppm (Intensität 2) um die ortho-Protonen des Phenylrestes am C-Atom 2 handeln muß, zeigt der Vergleich mit dem NMR-Spektrum des von H. MEERWEIN¹³⁾ bereits dargestellten

2-Phenyl-1,3-dioxolenium-fluoroborates (Abb.11d). Man findet hier bei 7,90 ppm ein völlig gleichartig strukturiertes Dublett der Intensität 2. Bei dem 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat läßt sich die gleiche Aufspaltung feststellen (Abb.11c).

Die relativ große Hydrolysebeständigkeit des 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates erlaubte die Aufnahme eines IR-Spektrums in Nujol (Abb.12). Bemerkenswert ist die äußerst intensive BF_4^- -Bande zwischen 1000 und 1100/cm. Geringe Mengen an Hydrolyseprodukt verraten sich aufgrund der - wenn auch sehr schwachen - Hydroxyl- und Carbonyl-Bande.

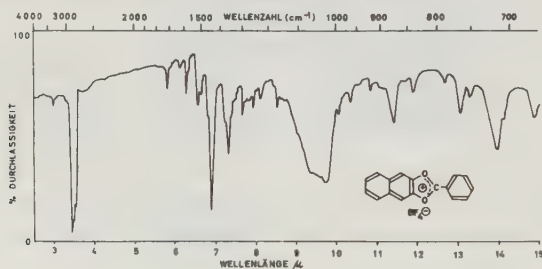
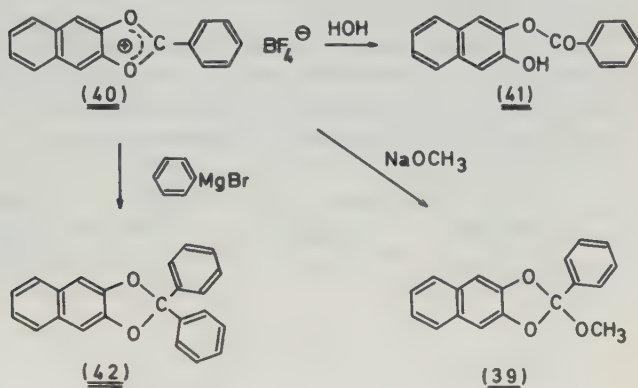


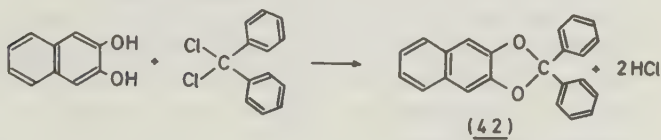
Abb.12 IR-Spektrum des 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates (in Nujol)

3.2.4. Reaktionen des Kations

Folgende Reaktionen sprechen eindeutig für das Vorliegen von 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat (40):



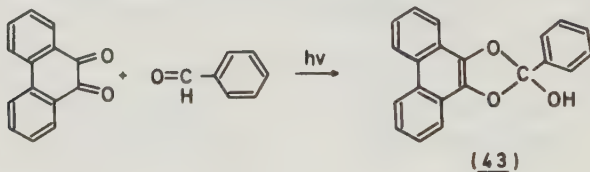
Mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung erhält man unter Ringöffnung das Monobenzoat des 2,3-Dihydroxynaphthalins (41) (Ausbeute: 91 %). Mit alkoholischer Alkoholatlösung entsteht wieder die Ausgangsverbindung (39) und mit Phenylmagnesiumbromid bildet sich das 2,2-Diphenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol (42) (Ausbeute: 51 %), das man auch aus 2,3-Dihydroxynaphthalin und Benzophenondichlorid erhält.



3.3. Versuche zur Darstellung des 2-Phenyl-phenanthreno(9,10-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates

3.3.1. Das Photoaddukt aus Benzaldehyd und Phenanthrenchinon

Zur Synthese eines 2-Phenyl-phenanthreno(9,10-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates wollte ich das von A. SCHÖNBERG et al.³⁴⁾ beschriebene Photoadditionsprodukt aus Phenanthrenchinon und Benzaldehyd verwenden.



Die Abspaltung der Hydroxylgruppe aus (43) sollte mit Perchlorsäure oder ätherischer HBF_4 gelingen. Analog der Vorschrift von A. SCHÖNBERG wurden Benzaldehyd und Phenanthrenchinon in einem Quarzkolben 4-5 Tage unter Rühren dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach Aufarbeiten wurde ein farbloses Produkt erhalten, dessen IR-Spektrum eine starke Carbonylbande zeigte. Es konnte daher unmöglich eine cyclische Verbindung obiger Konstitution (43) vorliegen. Es handelt sich vielmehr um das Monobenzoat des 9,10-Dihydroxy-phenanthrens. Nach einer schriftlichen Anfrage bei Herrn Professor SCHÖNBERG wurde mein Ergebnis bestätigt mit dem Hinweis, daß auch R. F. MOORE und W. A. WATERS³⁵⁾ eine cyclische Struktur aufgrund der Carbonylbande im IR-Spektrum ausgeschlossen haben.

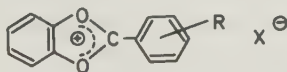
3.3.2. Kondensation von 9,10-Dihydroxyphenanthren mit Orthobenzoessäureester

Um eine Ausgangsverbindung für die Synthese des 2-Phenyl-phenanthreno(9,10-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates zu bekommen, lag es nahe, 9,10-Dihydroxyphenanthren mit Orthobenzoessäure-trialkylester zu kondensieren. Die erste Schwierigkeit bestand in der Reduktion von Phenanthrenchinon zur Dihydroxyverbindung. Die Reduktion gelingt am besten mit Wasserstoff und Palladium auf Bariumcarbonat mit Aethanol als Lösungsmittel. Nach Entfernen des Katalysators und Abdestillieren des Lösungsmittels unter Stickstoff wurde sofort mit dem Orthoester umgesetzt. Leider konnte von dem gewünschten Produkt nach analogem Aufarbeiten wie bei der Dihydroxynaphthalin-Kondensation nichts isoliert werden.

3.4. Synthese des 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates

3.4.1. Darstellung und Strukturbeweis von Orthomesitylsäure-trimethylester

Das 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat hatte sich als äußerst feuchtigkeitsempfindlich erwiesen. Eine Stabilisierung dieses Salzes sollte durch Einführung elektronendonatorischer Gruppen in den Phenylrest am C-Atom 2 gelingen:



(44)

Zur Synthese von (44) ist es daher wichtig, den entsprechend substituierten Orthobenzoessäure-ester herzustellen.

Da das 2,4,6-Trimethyl-benzotrichlorid bequem aus Mesitylen und Tetrachlorkohlenstoff in einer Friedel-Crafts Reaktion darzustellen ist³⁶⁾, wurde dieses mit Natrium-methylat umgesetzt. Dabei ist zu beachten, daß man das Trichlorid langsam in die siedende Methylatlösung eintröpfelt. Macht man die Reaktion in der Kälte wie im Fall des Orthobenzoesäure-trimethylesters^{37) 38)}, so setzt die Reaktion nach Zutropfen des Trichlorids explosionsartig ein.

Man erhält den Orthomesitylsäure-trimethylester (45) in einer Ausbeute von 85 % (Fp = 30°-32°). Die Konstitution wurde durch Verbrennungsanalyse und NMR-Spektrum sichergestellt. Im NMR-Spektrum findet man 4 Singulets bei 6,76 ppm, 3,07 ppm, 2,42 ppm und 2,21 ppm im Intensitätsverhältnis 2 : 9 : 6 : 3.

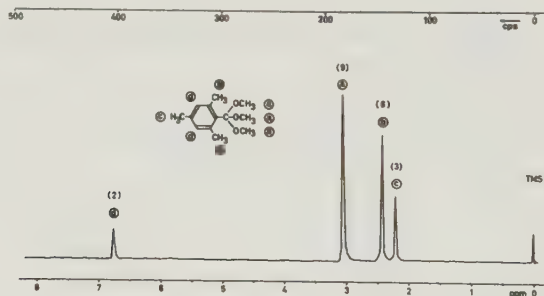
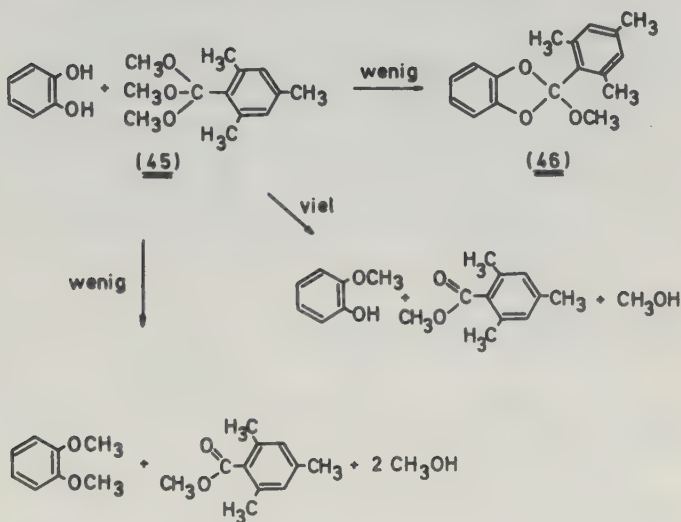


Abb.13 NMR-Spektrum des Orthomesitylsäure-trimethylesters (in CCl_4)

3.4.2. Kondensation mit Brenzcatechin

Bei der Kondensation von Orthomesitylsäure-trimethylester (45) mit Brenzcatechin stellte ich zu meiner Überraschung fest, daß das gewünschte 2-Mesityl-2-methoxy-

1,3-benzodioxol (46) nur als Nebenprodukt gebildet wird.



(46) wurde nur in einer Ausbeute von 0,75 % isoliert. Die Konstitution konnte durch Analyse und Spektren gesichert werden. Das UV-Spektrum zeigt die gleiche Bandenstrukturierung wie die unsubstituierte Verbindung, also Maxima bei 286 nm, 279 nm, 274 nm, 270 nm. Das NMR-Spektrum ist sehr komplex. Trotzdem kann man deutlich die 3 Protonengruppen a, b, c in dem richtigen Intensitätsverhältnis 6 : 3 : 9 erkennen. Die komplizierte Linienaufspaltung liegt sehr wahrscheinlich daran, daß die Verbindung aus einem Isomerengemisch besteht. Dafür spräche auch der sehr unscharfe Schmelzpunkt der dünnschichtchromatographisch einheitlichen Verbindung (60° - 104°).

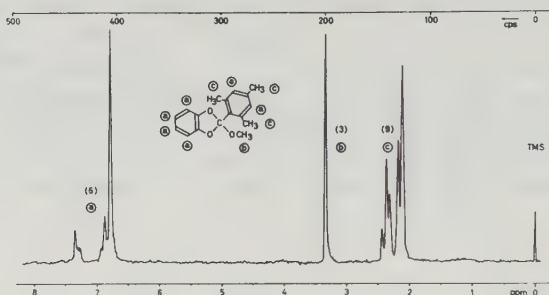


Abb.14 NMR-Spektrum des 2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxols (in CCl_4)

3.4.3. Abspaltung der Methoxy-Gruppe und Hydrolyse des Salzes

Bei Zugabe von BF_3 -Ätherat zu einer Lösung von 2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxol (46) in Methylenchlorid fällt eine schlecht kristallisierende farblose Verbindung aus. Nach dem NMR-Spektrum, das sich nur unwesentlich von dem der Ausgangsverbindung unterscheidet, könnte es sich um ein BF_3 -Additionsprodukt handeln. Dagegen erhält man bei Verwendung von ätherischer HBF_4 zur Abspaltung der Methoxy-Gruppe sofort ein schönes kristallisiertes Produkt (82 % Ausbeute). Das farblose 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat (47) schmilzt bei $163^\circ\text{--}170^\circ$ unter Zersetzung und Orangefärbung. Es ist wesentlich weniger feuchtigkeitsempfindlich als die unsubstituierte Verbindung.

Zur Stabilisierung des 1,3-Dioxolium-Systems trägt neben dem elektronendonatorischen Einfluß der CH_3 -Gruppen wahrscheinlich auch deren abschirmende und damit hydrophobe Wirkung bei.

Das NMR-Spektrum des 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates liefert, verglichen mit dem der Ausgangsverbindung ein sehr einfaches Bild: Das Singulett der Intensität 2 bei 7,45 ppm sollte den 2 meta-Protonen am Mesitylrest, das Dublett der Intensität 4 bei 8,02 ppm den 4 übrigen aromatischen Protonen zuzuordnen sein. Stark verschoben findet man das Singulett der zwei ortho-ständigen Methylgruppen. Bei höchstem Feld absorbieren die Protonen der CH_3 -Gruppe in para-Stellung.

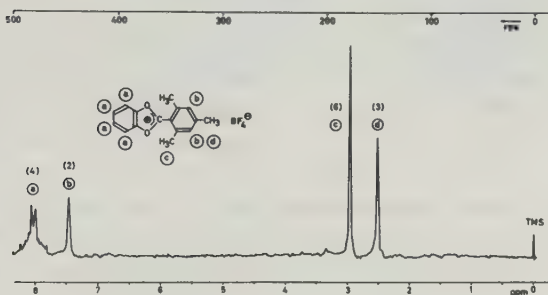


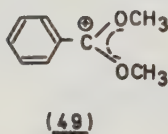
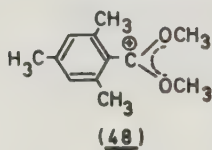
Abb.15 NMR-Spektrum des 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates (in CF_3COOH)

Das Hydrolyseprodukt von (47) ist wie zu erwarten Mesitylsäure-(2-hydroxy-phenylester), der auch nach der Sublimation nicht kristallisiert. Wie beim Brenzcatechin-monobenzoat findet man 2 Absorptionen im UV: bei 275 nm und bei 241 nm.

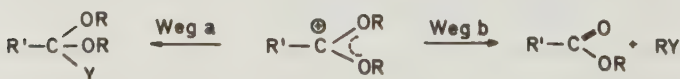
3.4.4. Dialkoxy-arylcarbonium-Ionen als Alkylierungsmittel

Wenn auch die Bildung von 2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxol (46) bei der säurekatalysierten Kondensation von Brenzcatechin mit Orthomesitylsäure-trimethylester

hinter einer Alkylierung des Brenzcatechins zurückstehen muß, so ergibt sich doch die interessante Frage: warum findet bei Verwendung von Orthobenzoesäure-ester keine Alkylierung, sondern Ringschluß statt? Es ist sinnvoll, bei der Kondensation von Brenzcatechin mit Orthomesitylsäure-trimethylester bzw. Orthobenzoesäure-trimethylester die intermediäre Bildung eines Dimethoxy-mesitylcarbonium-Kations (48) bzw. Dimethoxy-phenylcarbonium-Kations (49) anzunehmen.

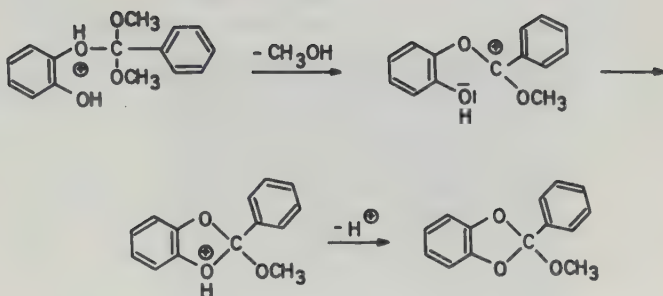


(48) und (49) sind ambidente Kationen³⁹⁾ und können je nach den Reaktionsbedingungen mit Nucleophilen Y entweder zu Orthoester-Derivaten (Weg a) oder unter Entalkylierung zu Carbonsäure-estern (Weg b) reagieren:



Bei Verwendung von Brenzcatechin als Nucleophil wird ein Angriff auf das Carbonium-C-Atom (Weg a) im Kation (48) infolge sterischer Behinderung erschwert. Das System zieht daher die Entalkylierung (Weg b) und Bildung von Guajakol und Veratrol vor.

Anders beim Kation (49). Hier ist ein zweimaliger nucleophiler Angriff des Brenzcatechins am Carbonium-C-Atom möglich.



Indem man den gebildeten Methylalkohol durch Destillation aus dem Gleichgewicht entfernt, kommt es zum Ringschluß.

Um diese Vermutungen experimentell zu bestätigen, wurden die als Zwischenstufen angenommenen Kationen (48) und (49) zunächst als kristallisierte Tetrafluoroborate hergestellt. Dimethoxy-phenylcarbonium-fluoroborat ist schon von H. MEERWEIN¹³⁾ aus Orthobenzoesäure-ester und BF_3 -ätherat erhalten worden. Eine analoge Abspaltung der Methoxy-Gruppe aus Orthomesitylsäure-trimethylester und BF_3 -ätherat liefert kein kristallines Produkt. Dagegen fallen mit ätherischer HBF_4 in trockenem Äther sofort schöne weiße Kristalle ($\text{Fp} = 89^\circ\text{--}91^\circ$) aus. Das NMR-Spektrum in flüssigem SO_2 beweist, daß es sich um das gesuchte Fluoroborat (48) handelt. Man findet ein Singulett der Intensität 2 bei 6,71 ppm, ein Singulett der Intensität 6 bei 4,23 ppm und ein Singulett der Intensität 9 bei 1,88 ppm.

Gegenüber dem Orthomesitylsäure-trimethylester sind im Kation (48) die Methylgruppensignale fast unverändert geblieben, das Phenylprotonensignal ist nur um 0,32 ppm, das OCH_3 -Signal dagegen um 1,61 ppm nach schwachen

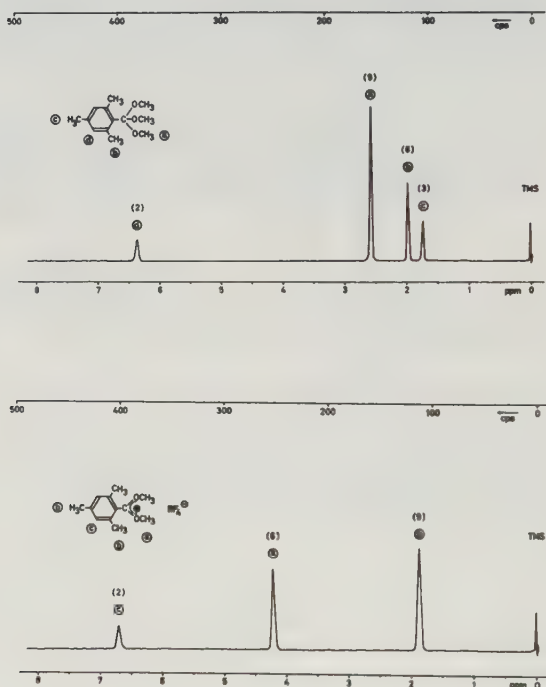


Abb.16 NMR-Spektren (in flüss. SO_2 bei -10°) von Orthomesitylsäure-trimethylester und Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat

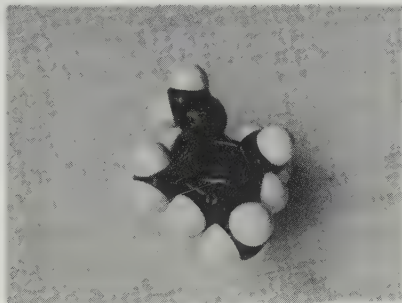
Feldern verschoben. Hieraus kann man auf eine stark ausgeprägte Oxoniumstruktur schließen, die mit der beobachteten Alkylierungsfähigkeit von (48) in Einklang steht, zumal starke sterische Hinderung eine

Einebnung des Systems und damit eine Delokalisierung der positiven Ladung verhindert.

Abb.17

(48)

Kalottenmodell



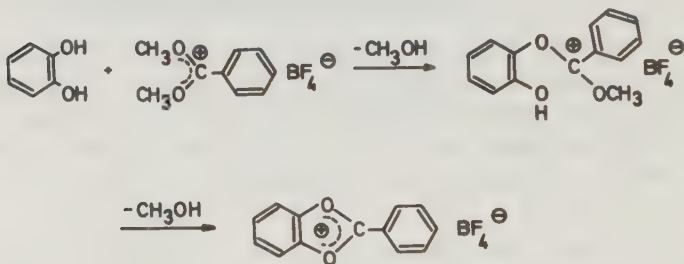
Daß im Dimethoxy-phenylcarbonium-fluoroborat (49) infolge planarer Anordnung ein stärkerer Einfluß der positiven Ladung auf die Protonen des Phenylrestes spürbar ist, zeigt deren auffallendere Verschiebung bezogen auf das Signal der Ausgangssubstanz. Sie beträgt 0,5 ppm.

Beide Dialkoxy-arylcarbonium-Ionen (48) und (49) sind starke Alkylierungsmittel. 2,6-Dimethyl-pyron-(4) wird schon bei Zimmertemperatur methyliert. Beim Zusammengeben der Komponenten in Äthylenchlorid als Lösungsmittel fällt das 4-Methoxy-2,6-dimethyl-pyrylium-fluoroborat (50) in 60-70%-iger Ausbeute vom Schmelzpunkt $173-175^{\circ}$ aus. Analyse und NMR-Spektrum sichern die Struktur des entstandenen Pyryliumsalzes.

3.4.5. Ein neuer Weg zum 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-System

Verschieden und den obigen Voraussagen entsprechend (S. 42) reagieren die Kationen (48) und (49) jedoch mit Brenzcatechin.

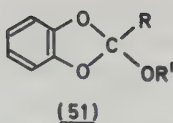
Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat, portionsweise zu einer Lösung von Brenzcatechin in Äthylenchlorid gegeben, reagiert unter Entalkylierung zum Ester (100% Ausbeute) und Bildung von Guajakol (77% Ausbeute). Dimethoxy-phenylcarbonium-fluoroborat, zu einer Suspension von Brenzcatechin in Äthylenchlorid fest zugegeben und 5 Minuten geschüttelt, liefert farblose Kristalle ($F_p=150-165^\circ$), die sich als 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat erweisen (Ausbeute 12%). Es hat also eine 2-malige Addition am positiven C-Atom von (49) stattgefunden:



Damit wurde eine weitere Methode zur Darstellung des 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-Systems gefunden. Es handelt sich bei dieser Reaktion praktisch um die Umesterung eines Kations.

3.5. Reaktion des 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxols mit BF_3 -ätherat

Um dem unsubstituierten 1,3-Dioxolium-System näher zu kommen, wurde zunächst der Phenylrest im 2-Alkoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol durch -H, $-CH_3$, $-C_2H_5$, $-OCH_3$ ersetzt.



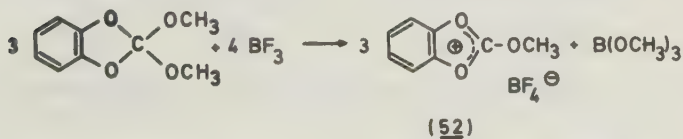
- (51a) R = -H R' = -C₂H₅
b) R = -CH₃ R' = -C₂H₅
c) R = -C₂H₅ R' = -C₂H₅
d) R = -OCH₃ R' = -OCH₃

Die Verbindungen (51a=d) sind leicht aus den entsprechenden Orthoestern durch Kondensation mit Brenzcatechin zugänglich. Bei der Umsetzung von (51a=c) mit BF₃-Ätherat ließen sich aber keine 1,3-Benzodioxolium-Salze isolieren. Die Alkylreste genügen offenbar nicht zur Stabilisierung des Kations.

Recht interessant ist dagegen die Reaktion von 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol (51d) mit BF₃-Ätherat.

3.5.1. Isolierung und Aufklärung der gebildeten Produkte

Tropft man zu einer Lösung von (51d) in Äther unter Eiskühlung langsam BF₃-Ätherat hinzu, so fallen farblose Kristalle aus. Die getrockneten Kristalle sind feuchtigkeitsempfindlich. Mit Nitronacetat geben sie sofort einen weißen Niederschlag. Es handelt sich also um ein Fluoroborat. Daß wir aber nicht das nach folgender Reaktion zu erwartende 2-Methoxy-1,3-benzodioxolium-fluoroborat (52) vor uns haben,

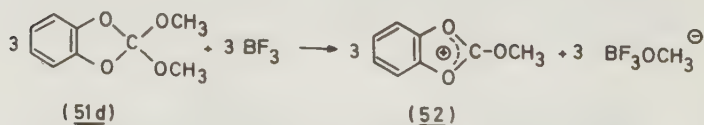


zeigt das NMR-Spektrum in flüssigem Schwefeldioxid, das aus nur einem Signal (Singulett) bei 3,9 ppm besteht.

Das kristallisierte Fluoroborat enthält also keine aromatischen Protonen. Es erwies sich als Trimethoxy-carbonium-fluoroborat. In dem ätherischen Filtrat wurden nach Schütteln mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Abdampfen des Äthers gaschromatographisch 2 Substanzen gefunden. Sie konnten durch Säulenchromatographie getrennt werden. Die zuerst eluierte Verbindung wurde als Brenzcatechin-carbonat erkannt und durch Mischschmelzpunkt und IR-Spektrum identifiziert. Die zweite Verbindung ist aufgrund des IR-Spektrums Guajakol. Mit Hilfe einer Testmischung aus Guajakol und Brenzcatechin-carbonat war man jetzt in der Lage, im ätherischen Filtrat eine gaschromatographische Ausbeutebestimmung zu machen. Danach sind Brenzcatechin-carbonat zu 91 % und Guajakol zu 100 % d. Th. entstanden.

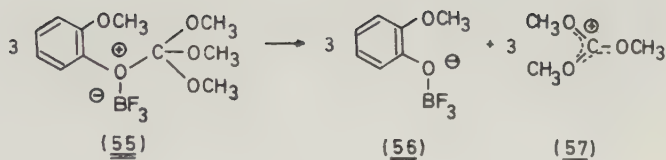
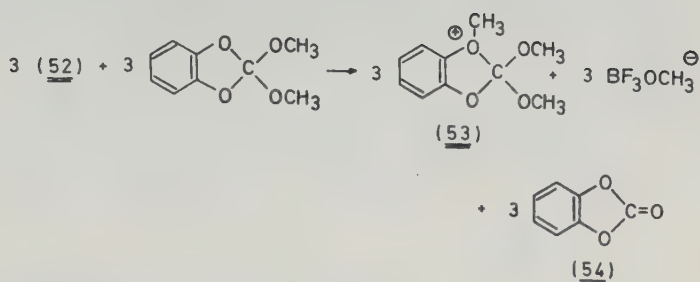
3.5.2. Vorschlag eines Reaktionsmechanismus

Aus den entstandenen Produkten Guajakol und Brenzcatechin-carbonat ließe sich folgender Mechanismus formulieren. Zunächst wird aus dem Orthokohlensäure-ester (51d) durch Abspaltung einer Methoxy-Gruppe das erwartete Salz (52) gebildet.

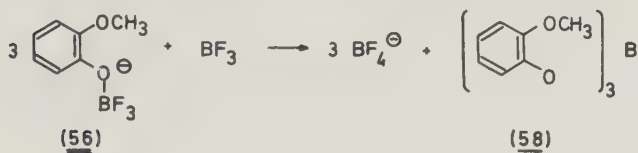


Dieses ist jedoch instabil und wirkt als Methylierungsmittel auf die Ausgangsverbindung, wobei Brenzcatechin-carbonat (54) und über die nicht isolierten Zwischenprodukte (53), (55), (56) und (58) Trimethoxy-carbonium-fluoroborat und Guajakol entstehen. Hierbei dürften

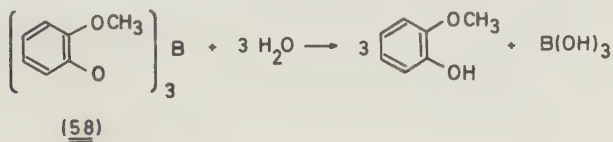
folgende Reaktionen ablaufen:



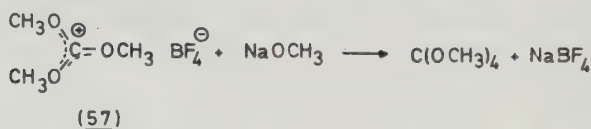
(56) disproportioniert mit BF_3 zu (58) und BF_4^- :



(58) hydrolysiert sofort zu Guajakol und Borsäure.

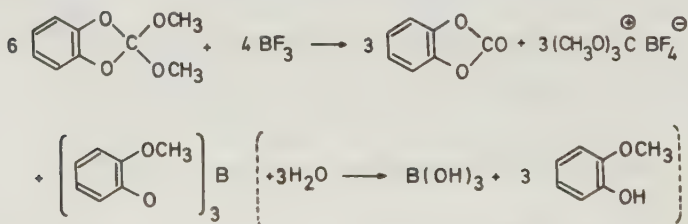


Trimethoxy-carbonium-fluoroborat¹³⁾ wurde in 66%-iger Ausbeute isoliert. Mit einer methanolischen Natrium-methylat-Lösung entsteht Orthokohlensäure-tetramethylester.



Er wurde präparativ gaschromatographisch aus dem Methanol enthaltenden Ätherextrakt abgetrennt und durch sein IR-Spektrum identifiziert.

Somit findet folgende Bruttoumsetzung statt:



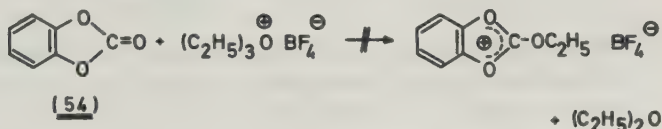
Man ersieht aus dieser Reaktion, daß das Trimethoxy-carbonium-fluoroborat noch stabiler als das zu erwartende 2-Methoxy-1,3-benzodioxolium-fluoroborat sein muß. Wenn das 1,3-Benzodioxolium-System wirklich eine gewisse Resonanzstabilisierung besitzt, sollte sich das 2-Methoxy-1,3-benzodioxolium-fluoroborat isolieren lassen.

3.6. Versuche zur Alkylierung cyclischer Carbonate

3.6.1. Brenzcatechin-carbonat

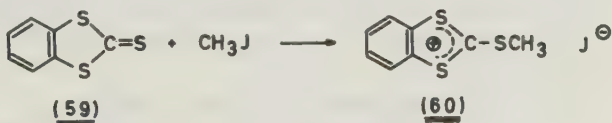
Nach diesem Ergebnis schien die zweite Möglichkeit, 2-Alkoxy-1,3-benzodioxolium-Salze durch Alkylierung von Brenzcatechin-carbonat mit tertiären Oxonium-Salzen zu erhalten, wenig Erfolg zu versprechen, da hierbei Temperaturen bis zu 70° erforderlich sind.

Tatsächlich verliefen auch alle Versuche, Brenzcatechin-carbonat (54) mit Triäthylloxonium-fluorborat zu alkylieren, erfolglos.



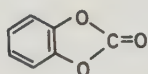
Es konnte nicht die geringste Bildung von Diäthyläther beobachtet werden.

Das Schwefelanalogue des Brenzcatechin-carbonats, das o-Phenylentrithiocarbonat (59), läßt sich wie R. GOMPPER und E. KUTTER⁴⁰⁾ zeigen konnten, glatt mit Dimethylsulfat oder Methyljodid zum 2-Methylmercapto-1,3-benzodithiolium-Salz (60) alkylieren.

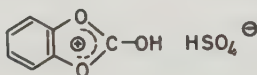


Unabhängig von uns hat A. T. BALABAN¹¹⁾ erfolglos versucht, aus Brenzcatechin-carbonat mit Pikrinsäure, Perchlorsäure, Methyljodid ein kristallisiertes Salz zu erhalten. BALABAN schreibt eigenartigerweise dem Brenz-

catechin-carbonat eine quasi-aromatische Struktur zu, weil es sich in konzentrierter Schwefelsäure löst und das UV-Spektrum dieser Lösung nicht merklich von den UV-Spektren des Brenzcatechin-carbonates in anderen Lösungsmitteln verschieden ist. Mit diesem experimentellen Befund wird folgende Aussage verbunden. In der schwefelsauren Lösung liegt die konjugierte Säure (62) von (61) vor (was nachzuweisen wäre!). Wegen der glei-

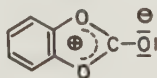


(61)



(62)

chen UV-Spektren von Brenzcatechin-carbonat und der konjugierten Säure sollte demnach schon im Brenzcatechin-carbonat eine Delokalisierung der Elektronen im folgenden Sinne vorliegen:



(61a)

Diese Folgerungen scheinen mir aber nicht beweisend.

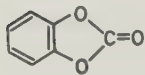
- 1) Das Brenzcatechin-carbonat ist auch mit stärksten Alkylierungsmitteln (Triäthyloxonium-fluoroborat) nicht alkylierbar. Das vergleichbare Pyron-(4) z. B. läßt sich glatt alkylieren.
- 2) Die Carbonylfrequenz im Ultrarotspektrum ist nicht langwellig verschoben. In CCl_4 ist die C=O -Bande in 4 Teilbanden bei 1869, 1858, 1845, 1830/cm aufgespalten. Für das sicher nicht quasi-aromatische Äthylenglykol-carbonat findet man 1820/cm, ebenfalls

in CCl_4 ⁴¹⁾. Obgleich für beide Ringsysteme die Ringspannung zu einer Frequenzverschiebung nach hohen Wellenzahlen Anlaß gibt (S. 62), sollte in einer polaren, quasi-aromatischen Struktur (61a) des Brenzcatechin-carbonates eine Frequenzverminderung eintreten. Zum Vergleich die C=O-Frequenzen folgender Ringsysteme mit ausgeprägter Delokalisierung der π -Elektronen (in CCl_4):

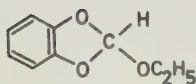
	cm^{-1}	Lit.
Pyron-(4)	1626	42)
Chromon	1626	42)
Cumarin	1702	42)
Tropon	1634	43)

Ich habe versucht, von einer Lösung von Brenzcatechin-carbonat in konz. H_2SO_4 ein IR-Spektrum aufzunehmen (AgCl-Platten). Die Messungen scheiterten aber an der geringen Löslichkeit des Brenzcatechin-carbonates in konz. H_2SO_4 sowie an der schlechten Durchlässigkeit von H_2SO_4 im Carbonylbereich.

- 3) Die UV-Spektren von Brenzcatechin-carbonat (in Cyclohexan) und 2-Äthoxy-1,3-benzodioxol (20a) (in n-Hexan) sind im Habitus fast gleich. Die Absorptionen liegen bei letzterem (20a) längerwellig.



$\lambda_1 = 262 \text{ nm}$	$\log \epsilon_1 = 3,43$
$\lambda_2 = 268 \text{ nm}$	$\log \epsilon_2 = 3,51$
$\lambda_3 = 273 \text{ nm}$	$\log \epsilon_3 = 3,56$



$\lambda_1 = 274 \text{ nm}$	$\log \epsilon_1 = 3,44$
$\lambda_2 = 278 \text{ nm}$	$\log \epsilon_2 = 3,48$
$\lambda_3 = 285 \text{ nm}$	$\log \epsilon_3 = 3,36$

Aus den UV-Spektren des Tropons geht aber hervor, daß

die Absorptionen für die polare, quasi-aromatische Struktur (in 6 N HCl) bei längeren Wellen liegen:

in Cyclohexan	225 (4,33),	297 (3,81),	308 44)
in 6 N HCl	230 (4,43),	312 (3,98)	

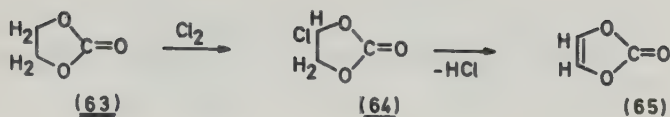
Brenzcatechin-carbonat und 2-Äthoxy-1,3-benzodioxol zeigen aber gerade das entgegengesetzte Verhalten.

- 4) Das NMR-Spektrum von Brenzcatechin-carbonat in konz. H_2SO_4 zeigt ein Signal bei 7,20 ppm, dessen Lage sich auch bei Verwendung von Trifluoressigsäure als Lösungsmittel fast nicht ändert (7,25 ppm). In beiden Lösungsmitteln erscheint ein sehr scharfes Singulett. Das NMR-Spektrum des vergleichbaren 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates in CF_3COOH (Abb.15, S. 41) liefert aber ein breites Dublett bei 8,02 ppm. Man sollte daher für ein quasi-aromatisches Brenzcatechin-carbonat eine stärkere Verschiebung und eine Signalaufspaltung (kein Singulett) erwarten.

3.6.2. Vinylencarbonat

Das Fernziel meiner Arbeit war die Synthese des unsubstituierten 1,3-Dioxolium-Systems.

Wenn es gelänge, das schon bekannte Vinylencarbonat (65) 45) 46) am Carbonylsauerstoff zu alkylieren, wäre man dem gewünschten 1,3-Dioxolium-System schon recht nahe gekommen. Es wurde zunächst Vinylencarbonat hergestellt. Durch Chlorierung von Äthylenglykol-carbonat (63) entsteht ein Gemisch aus 4,5-Dichlor-1,3-dioxolan-2-on und 4-Chlor-1,3-dioxolan-2-on (64), das durch Destillation getrennt werden kann. HCl-Abspaltung aus 4-Chlor-1,3-dioxolan-2-on mit Triäthylamin führt zum Vinylencarbonat (65):



Die Alkylierung mit Triäthylloxonium-fluoroborat führt jedoch wieder nicht (vgl. S. 51) zum Ziel¹⁾. Eine Mischung aus Oxonium-Salz und Vinylencarbonat wird gerührt und langsam erwärmt. Es destilliert aber kein Äther ab:

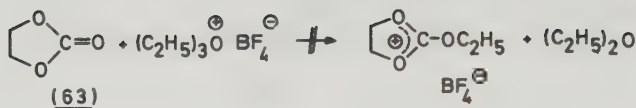


Auch dem Vinylencarbonat wird aufgrund seiner thermischen Stabilität⁴⁷⁾ sowie seiner Planarität⁴⁸⁾ ein gewisser aromatischer Charakter zugeschrieben, obgleich neben den mißlungenen Alkylierungsversuchen die hohe Carbonylfrequenz (S. 62) gegen ein solches Verhalten spricht.

3.6.3. Äthylenglykol-carbonat

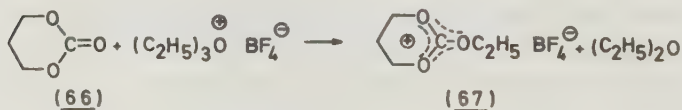
Obwohl sich Kohlensäure-dialkylester glatt mit Oxonium-Salz alkylieren lassen^{13) 49)}, hat man eigentlich keine Erklärung dafür, daß die Alkylierung bei cyclischen Carbonaten nicht gelingt. Schon H. MEERWEIN⁵⁰⁾ hat vergebens versucht, Äthylenglykol-carbonat (63) zu alkylieren.

¹⁾ Auch hier hat man die schwefelanalogue Verbindung leicht alkylieren können⁶⁾.



3.7. Alkylierung von 1,3-Dioxan-2-on mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat

Ich hielt es für möglich, daß die Spannung im 5-Ring-Carbonat die Alkylierung verhindert. Deshalb habe ich das weniger gespannte 6-Ring-Carbonat, das 1,3-Dioxan-2-on (66) aus Propandiol-(1,3) und Kohlensäurediäthylester hergestellt⁵¹⁾. Tatsächlich läßt sich dieses mit Triäthylloxonium-fluoroborat glatt alkylieren.



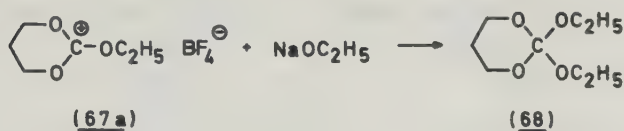
Beim Zusammengeben der beiden Komponenten schmilzt die Mischung bereits bei Zimmertemperatur und beim Erwärmen destilliert bei einer Badtemperatur von 60-70° Äther ab. Das gebildete 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat (67) wurde in fast allen Versuchen als Öl erhalten und als solches auch durch seine Reaktionen identifiziert.

3.7.1. Reaktion des 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborates mit Alkoholat und Hydrolyse

(67) ist ein ambidentes Kation. Aus den folgenden Grenzstrukturen erkennt man leicht die Reaktionen:



Mit Natriumäthylat reagiert das 1,3-Dioxeniumsalz aus der Grenzstruktur (67a) und bildet den cyclischen Orthoester (68),



dessen Struktur durch Analyse und NMR-Spektrum gesichert wurde. Die NMR-Signale sind leicht zu deuten und zuzuordnen. Man geht am besten von dem Quintett der d-Protonen bei 1,65 ppm aus. Die Kopplungskonstante beträgt hier 5,5 cps. Die gleiche Kopplungskonstante muß das

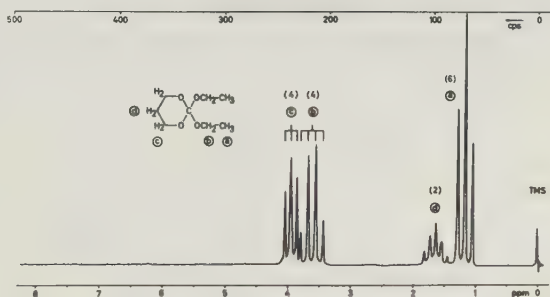
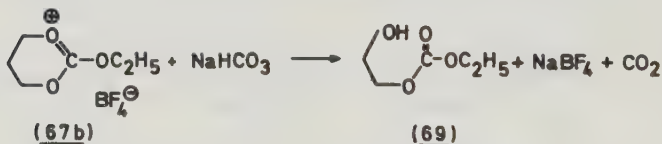


Abb.18 NMR-Spektrum von 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan (in CCl_4)

Triplett der c-Protonen aufweisen. Es liegt bei schwächstem Feld, bei 3,95 ppm. Das Intensitätsverhältnis beträgt $a : b : c : d = 6 : 4 : 4 : 2$.

Mit wässrigem Natriumhydrogencarbonat erfolgt der Angriff des Hydroxylions jedoch an der CH_2 -Gruppe (C_4) des 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborates. Es entsteht Äthyl- γ -hydroxypropyl-kohlensäure-ester (69), wie sich mit Hilfe der Oxoniumgrenzstruktur von (67) formulieren läßt:



Der Äthyl- γ -hydroxypropyl-kohlensäure-ester (69) wurde durch Verbrennungsanalyse, Molgewicht und Spektren identifiziert.

Das NMR-Spektrum zeigt folgende Signale: Triplett bei 1,35 ppm, Quintett bei 1,94 ppm, Singulett bei 2,49 ppm, Triplett bei 3,79 ppm und ein verbreitertes Quartett bei 4,28 ppm im Intensitätsverhältnis von 3 : 2 : 1 : 2 : 4. Folgende Zuordnung ist somit möglich:

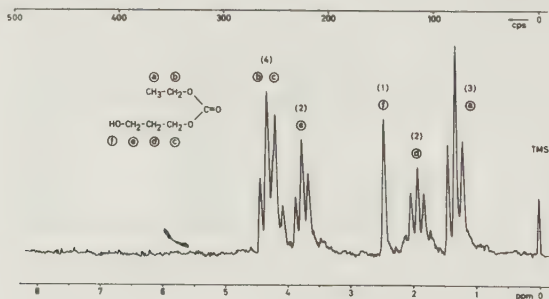


Abb.19 NMR-Spektrum des Äthyl- γ -hydroxypropylcarbonates (in CDCl_3)

Eine gute Bestätigung für das vorliegende Äthyl- γ -hydroxypropyl-carbonat gewinnt man aus dem Massenspektrum.

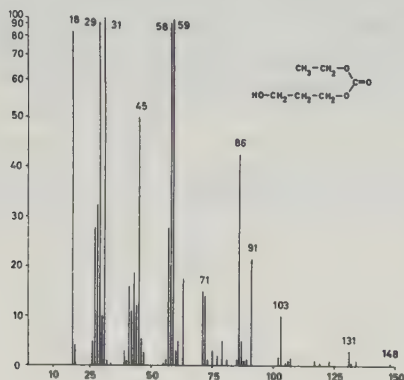
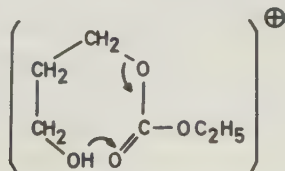


Abb.20 Massenspektrum des Äthyl- γ -hydroxypropyl-carbonates

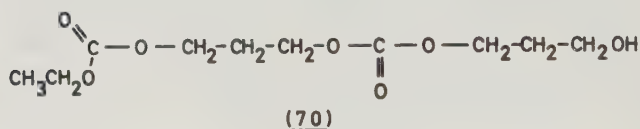
Der Molekülpeak (148) ist außerordentlich klein. Diese Beobachtung macht man allgemein bei aliphatischen Estern⁵²⁾. Das Spektrum zeichnet sich durch hohe Intensitäten der kleineren Fragmente aus: 29 = $(C_2H_5)^+$, 31 = $(CH_3O)^+$, 45 = $(OC_2H_5)^+$, 59 = $(CH_2CH_2CH_2OH)^+$, 103 = $(148 - OC_2H_5)^+$. Der Massenpeak bei 58 könnte dem durch Umlagerung



entstandenen Fragment $(C_3H_6O)^+$ zugeschrieben werden. Derartige Umlagerungen sind bei Estern nichts Ungewöhnliches^{52a)}.

3.7.2. Struktur des hochviskosen Nebenproduktes

Neben dem Äthyl- β -hydroxypropyl-carbonat (69) konnte bei der Hydrolyse des 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborates noch eine sehr hochviskose farblose Flüssigkeit isoliert werden. Analyse, Molgewicht und Spektren sprechen für folgende Konstitution:



Die Bildung dieser Verbindung kann man sich durch Äthanolabspaltung aus 2 Molekülen Äthyl- β -hydroxypropyl-carbonat (69) in einer "Kopf-Schwanz-Reaktion" erklären.

Im Infrarotspektrum findet man bei 3500/cm eine breite Hydroxylbande und bei 1750/cm die Bande einer Carbonylschwingung.

Interessant ist die Diskussion des NMR-Spektrums, das recht gut mit der angenommenen Konstitution in Ein-

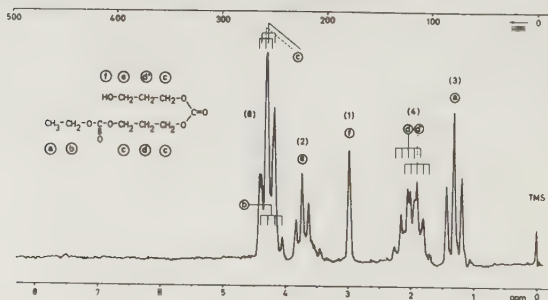


Abb.21 NMR-Spektrum des kondensierten Äthyl- β -hydroxypropyl-carbonates (in CDCl_3)

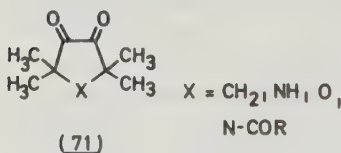
klang steht. Zur Analyse der Signale sollen die Protonen des Kondensationsproduktes (70) zunächst gekennzeichnet werden. Eindeutig ist das Triplet der Intensität 3 bei 1,31 ppm den Protonen der Methylgruppe (a) zuzuordnen. Die Kopplungskonstante beträgt 7 cps. Das Quartett der Methylenprotonen (b) mit der gleichen Kopplungskonstante kann man leider nur unter den beiden verschachtelten Triplets bei 4,30 ppm vermuten. Die beiden fast zusammenfallenden Triplets bei 4,30 ppm sind den 3 mit c bezeichneten Methylengruppen zuzuschreiben. Die ebenfalls für ein Triplet in Frage kommenden Protonen der Methylolgruppe (e) sollten wegen ihrer großen Entfernung von der Carbonylgruppe das Triplet bei höherem Feld, bei 3,75 ppm (Intensität 2) liefern. Schließlich finden wir noch 2 ineinander verschobene Quintetts der Intensität 4 bei 2,05 ppm und 1,90 ppm. Welches der beiden Quintetts den d - bzw. d'-Protonen zuzuordnen ist, kann nicht mit Sicherheit entschieden werden. Da die c-Methylenprotonen zwischen zwei -O-CO-Gruppen liegen, die c'-Protonen dagegen nur zwischen einer -O-CO-Gruppe und einer OH-Gruppe, könnte man vermuten, daß das d-Signal bei schwächeren Feldern, also bei 2,05 ppm liegt. Erwartungsgemäß finden wir für die alkoholische OH-Gruppe (f) ein Singulett bei 2,99 ppm der Intensität 1.

3.7.3. Alkylierbarkeit und Carbonylfrequenz cyclischer Carbonate

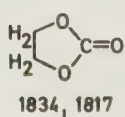
Die vorangegangenen Versuche lassen uns fragen, warum sich das 6-Ring -, nicht aber das 5-Ringcarbonat mit Oxoniumsalz alkylieren läßt. Es ist zu vermuten, daß die Basizität des Carbonylsauerstoff dafür verantwortlich ist. Die C=O-Bande im IR

(in CCl_4) des 5-Ringcarbonates liegt bei 1817 bzw. 1834/cm (Doppelbande), im 6-Ringcarbonat dagegen wesentlich längerwellig bei 1771 bzw. 1767/cm. Dieser Befund kann nur so gedeutet werden, daß das 5-Ringcarbonat stärker gespannt ist als der entsprechende 6-Ring. Denn in 4- und 5-gliedrigen Ringketonen, -laktone und -anhydriden führen Ringspannungen zu einer Erhöhung der Carbonylfrequenz^{53) 54)}.

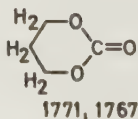
C. SANDRIS und G. OURISSON⁵⁵⁾ zeigten im Rahmen einer UV-spektroskopischen Untersuchung an fünf-gliedrigen cyclischen 1,2-Diketonen (71), daß die Ringspannung bei Einführung eines Heteroatoms in der



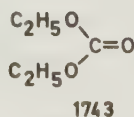
Reihenfolge $-\text{CH}_2- < -\text{NH}- < -\text{O}- < -\text{N-CO-R}$ wächst. Im Äthylenglykol-carbonat befinden sich aber nun gleich 2 Sauerstoffheteroatome. Es ist also sicher mit einer Ringspannung zu rechnen, die eine Erhöhung der C=O -Frequenz zur Folge hat. Das weniger gespannte 6-Ringcarbonat sollte daher eine niedrigere Carbonylfrequenz haben als das 5-Ringcarbonat. Schließlich sollte der völlig spannungsfreie Kohlensäure-diäthylester am längstwelligsten absorbieren. Folgende Wellenzahlen wurden gemessen (in CCl_4):



(72)



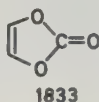
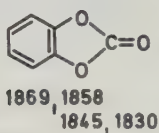
(73)



(74)

Mit der Erniedrigung der C=O-Schwingungsfrequenz nimmt auch der C=O-Doppelbindungscharakter von (72) nach (74) ab. Entsprechend wird das Gewicht der polaren Carbonylgrenzstruktur größer, so daß die Alkylierung mit Triäthylloxonium-fluoroborat erfolgen kann.

Auch die gespannten Ringsysteme von Brenzcatechin-carbonat und Vinylencarbonat⁵⁶⁾ sind in obiger Reihe einzuordnen.

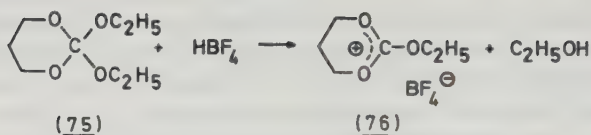


Gemäß ihren hohen Carbonylfrequenzen ist die C=O-Bindung so wenig polarisiert, daß die Alkylierung mit Oxonium-Salz, wie schon ausgeführt (S. 51 und 55), erfolglos verlief.

3.8. Umsetzung cyclischer Orthokohlensäure-ester mit ätherischer HBF₄

3.8.1. 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat

Unbefriedigend an dem Alkylierungsprodukt aus Triäthylloxonium-fluoroborat und 1,3-Dioxan-2-on war, daß das 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat (76) meist als Öl anfiel. Besondere Mühe zur Kristallisation wurde aber deshalb nicht verwandt, weil es gelungen ist, das 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat in kristallisierter Form auf folgendem Weg zu erhalten:



Versetzt man eine mit Methanol/Trockeneis gekühlte Lösung von 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan (75) in trockenem Äther mit ätherischer HBF_4 , so fällt zunächst ein Öl an, das beim Erwärmen auf Zimmertemperatur unter Rühren schnell kristallisiert (Ausbeute: 74%).

Die Darstellung des 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxans gelingt am besten durch Alkylierung von 1,3-Dioxan-2-on und anschließender Addition von Äthylat an das Kation (S. 57). Diese neue Darstellungsmethode führt in 54%-iger Ausbeute zu einem einheitlichen Endprodukt. Die Umesterung von Orthokohlensäure-tetra-äthylester mit Propandiol-(1,3) liefert ein schlecht trennbares Substanzgemisch. Die gaschromatographische Analyse zeigt, daß der gewünschte Orthoester nur in einer Ausbeute von 25,5% entsteht.

Das 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat ($\text{Fp}=48-52^\circ$) ist so feuchtigkeitsempfindlich, daß eine C,H-Analyse nicht durchgeführt werden konnte.

Die Umsetzung mit Natriumäthylat liefert das Ausgangsprodukt, 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan in 46%-iger Ausbeute zurück. Die Hydrolyse mit wässriger Natriumbicarbonatlösung führt zum Äthyl- β -hydroxypropyl-carbonat (S. 58).

Das Kernresonanzspektrum des 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborates bestätigt die erwartete Struktur.

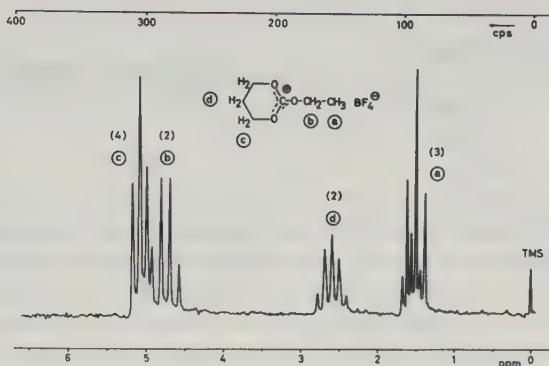
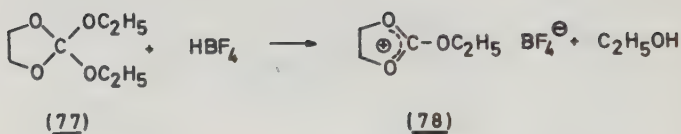


Abb.22 NMR-Spektrum von 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat (in CF₃COOH)

Bei 5,08 ppm erscheint das Signal der mit c gekennzeichneten Protonen als Triplett ($J = 5,5$ cps). Für die d-Protonen ist ein Quintett mit der gleichen Kopplungskonstante bei 2,60 ppm zu finden. Die b-Protonen absorbieren stark verschoben bei 4,75 ppm ($J = 7$ cps). Das Methylprotonen-Triplett (a) liegt bei 1,50 ppm ($J = 7$ cps). Für das Auftreten des Triplettts bei 1,56 ppm (Kopplungskonstante ebenfalls 7 cps) gibt es keine vernünftige Erklärung. Man könnte als Ursache das Vorliegen zweier Konformerer annehmen, in denen die Methylprotonen tatsächlich in verschiedene magnetische Umgebung kämen.

3.8.2. 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat

Ermutigt durch die glatte Bildung von 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat habe ich unter den gleichen Reaktionsbedingungen 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxolan (77) mit ätherischer HBF₄ behandelt:



Tatsächlich bilden sich beim Erwärmen der tiefgeköhlten Reaktionsmischung auf Zimmertemperatur schöne farblose Kristalle (Ausbeute: 90%), die an der Luft schnell zerfließen. Als Strukturbeweis des 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborates dient das kernmagnetische Protonenresonanzspektrum:

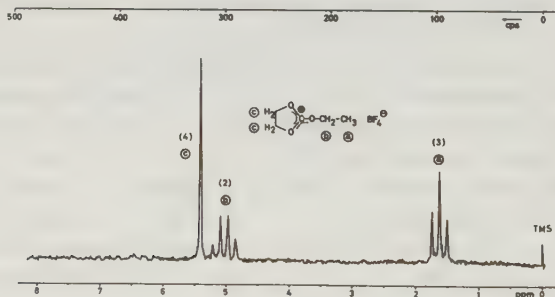
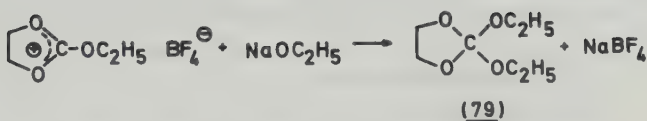


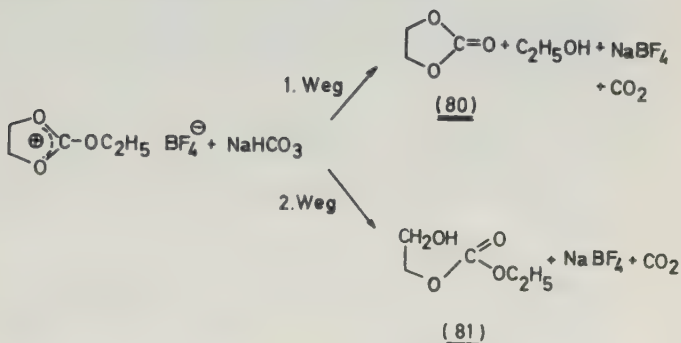
Abb.23 NMR-Spektrum des 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborates (in CF_3COOH)

Die vier Äthylenprotonen (c) ergeben nur ein scharfes Singulett bei 5,39 ppm. Stark verschoben, bei 5,04 ppm liegt das Quartett der Methylenprotonen (b).

Aus dem 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat entsteht mit Natriumäthylat in 76,5%-iger Ausbeute das 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxolan (79):



Bei der Hydrolyse mit wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung erhält man als Hauptprodukt in 47%-iger Ausbeute Äthylenglykol-carbonat (80), durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum charakterisiert.



Erwartet hatte ich dagegen Äthyl- β -hydroxyäthyl-kohlensäure-ester (81) analog der Hydrolyse des 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborates (S. 58) (Weg 2). Wenn man aber bedenkt, daß das Äthylenglykol-carbonat allen Alkylierungsversuchen standhalten konnte, muß das nun auf einem Umweg erhaltene "Alkylierungsprodukt" eine hohe Entalkylierungstendenz besitzen.

Wie die gaschromatographische Analyse beweist, entsteht neben dem Äthylenglykol-carbonat noch ein zweites, schwer abzutrennendes Produkt, bei dem es sich nach

Analyse und IR-Spektrum um Äthyl- β -hydroxyäthyl-kohlensäure-ester (Ausbeute: 23%) handelt.

4. Zusammenfassung

1. Aus 2-Alkoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol wurde mit BF_3 -Ätherat oder ätherischer HBF_4 das erste kristalline 1,3-Benzodioxolium-fluoroborat dargestellt. Die Struktur wurde durch Spektren und chemische Reaktionen gesichert. Entgegen unseren Erwartungen ist das neue quasi-aromatische 6- π -Elektronensystem nicht sehr stabil. Eine HMO-Rechnung und Reaktionen mit Nucleophilen zeigen, daß es sich eher um ein Carbonium-Ion als um ein quasi-aromatisches System handelt.
2. 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat konnte auf einem zweiten Weg durch Umesterung des Dimethoxy-phenylcarbonium-Kations mit Brenzcatechin erhalten werden.
3. Die Reaktionen von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat mit Nucleophilen führen zu einer Reihe von neuen, nach bisherigen Methoden nicht zugänglichen Verbindungen.
4. 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat und 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat erwiesen sich als stabilere Derivate des 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborates.
5. Das aus Orthomesitylsäure-trimethylester mit ätherischer HBF_4 erhaltene Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat ist ein starkes Alkylierungsmittel. Allgemein wurden Dialkoxy-arylcarbonium-fluoroborate als starke Alkylierungsmittel erkannt.

6. Die Behandlung von 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol mit BF_3 -Ätherat liefert nicht das erwartete Kation. Es wird versucht, aufgrund der isolierten Produkte Guajakol, Brenzcatechin-carbonat und Trimethoxy-carbonium-fluoroborat auf den Reaktionsmechanismus dieser interessanten Reaktion zu schließen.
7. Alkylierungsversuche von Brenzcatechin-carbonat, Vinylen-carbonat und Äthylenglykol-carbonat verliefen erfolglos.
Dagegen gelang es, 1,3-Dioxan-2-on mit Triäthyl-oxonium-fluoroborat zu äthylieren.
8. Die Synthese von 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat und 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat gelingt mit ätherischer HBF_4 aus 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan bzw. 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxolan.

EXPERIMENTELLER TEIL

Vorbemerkung

Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. Sie wurden mit dem Heizmikroskop RCH der Firma C.Reichert, Wien bestimmt. Die Schmelzpunkte (meist Zersetzungspunkte) der feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen wurden im Einschmelzröhrchen mit dem Schmelzpunkts-Apparat nach Dr. Tottoli (W. Büchi/Schweiz) bestimmt.

Verbrennungsanalysen wurden bei Dr. Ing. A. Schoeller, Kronach/Obfr., Ilse Beetz, Kronach/Obfr., A. Bernhardt, Mühlheim/Ruhr und Dr. O. Pfundt, Göttingen ausgeführt.

IR-Spektren sind aufgenommen mit dem Spektrographen Beckmann IR-4 und Infracord IR 137. Für die Messungen im C=O-Valenzschwingungsbereich stand außerdem das Gerät Perkin Elmer 421 zur Verfügung.

UV-Spektren wurden am Spektrographen Beckmann DK 2 vermessen,

NMR-Spektren am Gerät Varian S-60 A.

Massenspektren wurden mit dem Massenspektrometer CH 4, Atlas Mat Bremen, von Dr. U. Zahorsky aufgenommen.

Gaschromatographie: Für die gaschromatographischen Untersuchungen stand das Gerät Aerograph A-90-P3 der Firma Wilkens zur Verfügung.

1. 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol (19a)^{*)}

44 g (= 0,4 Mol) Brenzcatechin werden mit 73 g (= 0,4 Mol) Orthobenzoesäure-trimethylester^{37), 38)} in einer Destillationsapparatur in einem Ölbad unter Feuchtigkeitsausschluß langsam erwärmt. Bei 60° Ölbadtemperatur schmilzt das Reaktionsgemisch. Nachdem man eine halbe Stunde die Temperatur auf 110° gehalten hat, steigert man die Temperatur allmählich. Bei 150° gehen die ersten Tropfen Methanol über. Nach zweistündigem Erhitzen auf 170°-180° sind insgesamt 31 g (= 96 % d. Th.) Methanol abdestilliert. Danach wird im Ölpumpenvakuum fraktioniert. Die Hauptfraktion geht bei 112°-113°/0,5 mm über. Es wurden 62,5 g = 68 % d. Th. einer öligen, farblosen, esterartig riechenden Flüssigkeit erhalten.

Das dargestellte 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol ist unlöslich in Wasser, beständig gegen wässriges Alkali. Konzentrierte Säuren zersetzen es sofort zu Brenzcatechin-monobenzoat.

4,583 mg Substanz: 12,360 mg CO₂, 2,170 mg H₂O
 C₁₄H₁₂O₃ (228,3) Ber.: C 73,65 H 5,30
 Gef.: C 73,61 H 5,30

IR-Spektrum als Film (cm⁻¹): 3080, 2950, 2850, 1630, 1480, 1450, 1360, 1295, 1240, 1195, 1118, 1100, 1075, 1050, 1025, 1000, 958, 928, 905, 842, 818, 762, 737, 695.

UV-Spektrum in n-Hexan: λ₁ = 286 nm log E₁ = 3,56
 λ₂ = 279,5 nm log E₂ = 3,65
 λ₃ = 275 nm log E₃ = 3,59
 (Schulter) λ₄ = 270 nm log E₄ = 3,46

NMR-Spektrum in CCl₄ (TMS intern, ppm):
 7,75 ("Quart."), 7,25 ("Tripl."), 6,85 (Sing.),
 3,40 (Sing.), relative Intensitäten: 2 : 3 : 4 : 3

^{*)} Vorschrift in Anlehnung an K. SCHROMM¹⁴⁾

2. 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol (19_b)

Die Darstellung erfolgt wie unter 1. angegeben.

Man erhält eine ölige, farblose esterartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p=115-116^{\circ}/0,5$ mm in 69% Ausbeute.

4,870 mg Substanz: 13,3 mg CO_2 , 2,540 mg H_2O
 $C_{15}H_{14}O_3$ (242) Ber.: C 74,44 H 5,83%
Gef.: C 74,54 H 5,84%

IR-Spektrum als Film (cm^{-1}): 3075, 2990, 2900, 1627, 1485, 1450, 1363, 1290, 1240, 1200, 1170, 1138, 1100, 1050, 1005, 902, 844, 825, 762, 736, 695.

UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_1 = 286$ nm $\log \epsilon_1 = 3,44$
 $\lambda_2 = 279,5$ nm $\log \epsilon_2 = 3,53$
 $\lambda_3 = 275$ nm $\log \epsilon_3 = 3,49$
(Schulter) $\lambda_4 = 270$ nm $\log \epsilon_4 = 3,39$

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm): 7,72 ("Quart."), 7,22 ("Tripl."), 6,85 (Sing.), 3,76 (Quart.), 1,20 (Tripl.)
relative Intensitäten: 2 : 3 : 4 : 2 : 3

3. 2-Phenyl-2-propyloxy-1,3-benzodioxol (19_c)

Die Darstellung erfolgt wie unter 1. angegeben.

Man erhält eine farblose, esterartig riechende Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p=138^{\circ}/1$ mm in einer Ausbeute von 57%.

IR-Spektrum als Film (cm^{-1}): 3010, 2900, 1475, 1280, 1240, 1100, 1020, 902, 822, 765, 736, 695.

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm): 7,65 ("Quart."), 7,30 ("Tripl."), 6,85 (Sing.), 3,65 (Tripl.), 1,60 (Sext.), 0,98 (Tripl.)
relative Intensitäten: 2 : 3 : 4 : 2 : 2 : 3

4. 2-Allyloxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol (19_d)
durch Umesterung

In einer Destillationsapparatur mit Vigreuxkolonne werden 22,8 g (= 1/10 Mol) 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol, 30 g (> 1/2 Mol) Allylalkohol (über K_2CO_3 destilliert)²⁶⁾ und eine Mikrospatelspitze Sulfosalicylsäure erhitzt. Es destillieren 2,8 g Methanol (theor.: 3,2 g) ab, anschließend wird der überschüssige Allylalkohol durch Destillation entfernt. Die Reaktionsmischung wird in Äther gelöst und mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung ausgeschüttelt, mit Pottasche getrocknet. Das farblose Öl wird im Hochvakuum destilliert. Man erhält 13,8 g = 54,5% d. Th. des gewünschten Umesterungsproduktes vom Siedepunkt $K_p=97-98^{\circ}/0,001$ mm.

3,950 mg Substanz: 10,927 mg CO_2 , 1,975 mg H_2O
 $C_{16}H_{14}O_3$ (254) Ber.: C 75,59 H 5,51
Gef.: C 75,65 H 5,60

IR-Spektrum als Film (cm^{-1}): 3020, 1490, 1450, 1360,
1285, 1240, 1130, 1055, 1025, 933, 910, 845, 825,
768, 740, 695.

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm):

7,70 ("Quart."), 7,30 ("Tripl."), 6,85 (Sing.),
5,95 (Mult.), 5,20 (Mult.), 4,20 (Dubl., 3-fach aufgespalten.)

relative Intensitäten: 2 : 3 : 4 : 1 : 2 : 2

5. 2-Äthoxy-1,3-benzodioxol (20_a)¹⁵⁾

Die Darstellung erfolgt wie unter 1. angegeben.

Man erhält eine ölige, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p = 53^{\circ}-55^{\circ}/0,5$ mm in einer Ausbeute von 94 % d.Th.

4,720 mg Substanz: 11,265 mg CO_2 , 2,700 mg H_2O
 $C_9H_{10}O_3$ (166) Ber.: C 65,11 H 6,07
Gef.: C 65,11 H 6,40

IR-Spektrum als Film (cm⁻¹): 2945, 1600, 1480, 1355,
1238, 1130, 1093, 1040, 1008, 902, 770, 738.

UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_1 = 285 \text{ nm}$ $\log \epsilon_1 = 3,36$
 $\lambda_2 = 278,5 \text{ nm}$ $\log \epsilon_2 = 3,48$
 $\lambda_3 = 274 \text{ nm}$ $\log \epsilon_3 = 3,44$

NMR-Spektrum in CCl₄ (TMS intern, ppm):
6,85 (Sing.), 3,65 (Quart.), 1,15 (Tripl.)
relative Intensitäten: 5 : 2 : 3

6. 2-Äthoxy-2-methyl-1,3-benzodioxol (20b)

Darstellung erfolgt wie unter 1. angegeben.

Man erhält eine ölige, farblose, unangenehm riechende
Flüssigkeit vom Siedepunkt Kp = 59°-61°/0,5 mm in einer
Ausbeute von 89 % d. Th.

4,950 mg Substanz: 12,075 mg CO₂, 2,950 mg H₂O
C₁₀H₁₂O₃ (180) Ber.: C 66,60 H 6,66
Gef.: C 66,60 H 6,67

IR-Spektrum als Film (cm⁻¹):
2950, 1600, 1480, 1375, 1360, 1250, 1168, 1100, 1050,
1005, 980, 880, 840, 780, 738.

UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_1 = 286 \text{ nm}$ $\log \epsilon_1 = 3,49$
 $\lambda_2 = 279 \text{ nm}$ $\log \epsilon_2 = 3,56$
 $\lambda_3 = 275 \text{ nm}$ $\log \epsilon_3 = 3,50$
(Schulter) $\lambda_4 = 270 \text{ nm}$ $\log \epsilon_4 = 3,35$

NMR-Spektrum in CCl₄ (TMS intern, ppm):
6,82 (Sing.), 3,58 (Quart.), 1,75 (Sing.), 1,18 (Tripl.)
relative Intensitäten: 4 : 2 : 3 : 3

7. 2-Äthoxy-2-äthyl-1,3-benzodioxol (20c)

Darstellung erfolgt wie unter 1. angegeben.

Man erhält eine ölige, farblose, unangenehm riechende

Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p = 73^{\circ}\text{--}75^{\circ}/0,5\text{ mm}$ in einer Ausbeute von 95 % d. Th.

4,861 mg Substanz: 12,135 mg CO_2 , 3,090 mg H_2O
 $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (193) Ber.: C 68,45 H 7,31
Gef.: C 68,14 H 7,11

IR-Spektrum als Film (cm^{-1}):

2950, 1600, 1480, 1350, 1250, 1168, 1100, 1070, 1057,
1025, 1010, 970, 894, 850, 830, 780, 735.

UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_1 = 286\text{ nm}$ $\log \epsilon_1 = 3,41$
 $\lambda_2 = 280\text{ nm}$ $\log \epsilon_2 = 3,51$
 $\lambda_3 = 275\text{ nm}$ $\log \epsilon_3 = 3,44$
(Schulter) $\lambda_4 = 270\text{ nm}$ $\log \epsilon_4 = 3,27$

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm): 6,85 (Sing.),
3,60 (Quart.), 2,05 (Quart.), 1,13 (Tripl.), 1,00 (Tripl.)
relative Intensitäten: 4 : 2 : 2 : 6

8. 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol (51)

Darstellung erfolgt wie unter 1. angegeben.

Man erhält eine ölige, farblose Flüssigkeit vom Siedepunkt $K_p = 74^{\circ}\text{--}75^{\circ}/2\text{ mm}$ in einer Ausbeute von 86 % d.Th.

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm):

6,80 (Sing.), 3,40 (Sing.)

relative Intensitäten: 4 : 6

9.1. Umsetzung von 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol mit Bortrifluorid-ätherat

In einem Frittengefäß (Abb.24, S. 76) werden in 15 ml sorgfältig getrocknetem Äther 6,8 g (= 0,03 Mol) 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung tropft man 5,7 g (= 0,04 Mol) Bortrifluorid-ätherat⁵⁷⁾ zu. Die Lösung färbt sich schwach rosa und schließlich fallen Kristalle aus. Nach der Zu-

gabe von Bortrifluorid-ätherat wird noch kurz nachgerührt. Dann wird unter N_2 abgesaugt, mit wenig trockenem Äther gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 7,5 g = 89 % d. Th.

Schmelzpunkt der Substanz (im Einschmelzröhrchen): 150° - 160° (unter Rotfärbung und Gasentwicklung). Das Salz ist schwer löslich in Äther, Tetrachlorkohlenstoff, Methylenchlorid, Chloroform, löslich in Aceton, Dimethylsulfoxyd und Acetonitril, leicht löslich in flüchtigem SO_2 und in Trifluoressigsäure.

Da sich Methylenchlorid schnell und gut wasserfrei erhalten läßt (Filtration über eine Al_2O_3 -Säule: Aluminiumoxid WOELM, basisch, Aktivitätsstufe I), kann der Äther auch durch Methylenchlorid ersetzt werden. Für die Aufnahme von IR- und NMR-Spektren wurde restliches Methylenchlorid mit abs. Tetrachlorkohlenstoff herausgewaschen.

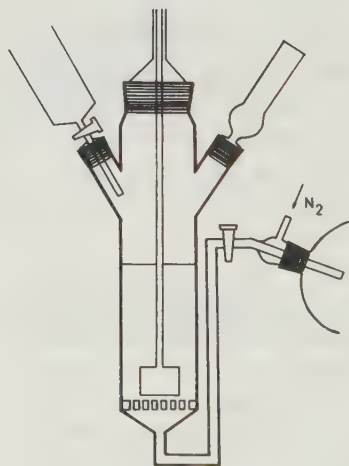


Abb.24 Frittengefäß

9.2. Umsetzung von 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol mit ätherischer HBF_4

12 g (= 1/20 Mol + geringer Überschuß) 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol werden in 25 ml abs. Methylenchlorid gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung werden 6,25 ml 8 N ätherische HBF_4 ⁵⁷⁾ (= 1/20 Mol) langsam zugetropft. Die ausfallenden Kristalle sind fast farblos. Die schwache Rosafärbung verschwindet beim Waschen mit 60 ml trockenem Methylenchlorid. Das erhaltene Produkt wird im Ölpumpenvakuum getrocknet.

Ausbeute: 84 % d. Th.

NMR-Spektrum in SO_2 (-10°, TMS extern, ppm):

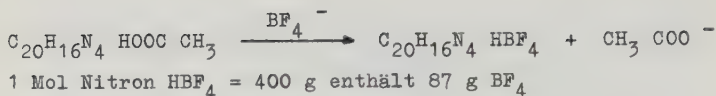
8,18 (Dubl.), 7,46 (Mult.)

relative Intensitäten: 2 : 7

10. BF_4 -Bestimmung²¹⁾

Ca. 200 mg 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat werden in 5 ml Wasser gegeben. Man filtriert vom Brenzcatechin-monobenzoat ab und wäscht gründlich mit Wasser. Die HBF_4 enthaltende Lösung verdünnt man auf 80 ml, macht schwach essigsauer und versetzt mit 20 ml einer schwach essigsauren Lösung von 1,1 g Nitron. Nach zweistündigem Stehenlassen im Kühlschrank wird filtriert, mit 20 ml eiskaltem, mit Essigsäure angesäuertem Wasser in kleinen Portionen gewaschen und schließlich im Trockenschrank bei 110° gewichtskonstant gemacht. Durch Kontrollbestimmung wurde festgestellt, daß unter den Analysenbedingungen nach beendetem Auswaschen 18,9 mg Nitron HBF_4 in Lösung blieben. Diese werden bei den gefundenen Gewichten zugezählt.

Die zur Berechnung der Analysen erforderliche stöchiometrische Gleichung lautet:



250,7 mg Substanz: 325,9 mg Nitron HBF_4

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{O}_2\text{BF}_4$ (284)	Ber.:	30,6 BF_4
	Gef.:	28,2 BF_4

Weitere Einwaagen lieferten folgende Werte:

27,5
27,0
31,4

Die schlechte Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert ist darauf zurückzuführen, daß das Salz hygroskopisch ist und beim Einwägen sofort Wasser aufnimmt.

11. Hydrolyse des 2-Phenyl-1,3-benzo-dioxolium-fluoroborates mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung

Zu 204,3 mg 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat gibt man soviel wässrige Natriumbicarbonat-Lösung, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagiert. Nach beendeter CO_2 -Entwicklung wird das Brenzcatechin-monobenzoat mit Äther extrahiert. Den Extrakt trocknet man mit Calciumchlorid. Nach Abdampfen des Äthers bleibt ein Rückstand von 136 mg = 89 % d. Th. schöner weißer Kristalle: Brenzcatechin-monobenzoat vom Schmelzpunkt 131° .

4,526 mg Substanz:	12,075 mg CO_2 ,	1,950 mg H_2O
$\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_3$ (214)	Ber.:	C 72,96 H 4,71
	Gef.:	C 72,83 H 4,82

Die Substanz wurde auf unabhängige Weise aus Brenzcatechin und Benzoylchlorid bei p_{H} 7,8 in Stickstoffatmosphäre²²⁾ dargestellt. Gleicher Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und IR-Spektren beweisen die Identität mit dem Hydrolyseprodukt.

12. 2,2-Diphenyl-1,3-benzodioxol (25_a)

8,5 g (= 0,03 Mol) 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat werden in 20 ml trockenem Methylenchlorid suspendiert. Unter Rühren und Kühlen tropft man langsam eine ätherische Lösung von 5,4 g (= 0,03 Mol) Phenylmagnesiumbromid zu. Unter Erwärmung und Braunfärbung der Reaktionsmischung findet sofort die Umsetzung statt. Es wird abgesaugt und die Methylenchloridlösung in eine gesättigte wässrige Lösung von Natriumhydrogencarbonat gegeben. Die Methylenchloridphase trennt man ab, wäscht diese mit Wasser und trocknet mit Natriumsulfat. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels erhält man ein hellbraunes Öl. Dieses wird in wenig trockenem Benzol gelöst und über eine Säule mit Kieselgel chromatographiert. Die erste Fraktion enthält die gesuchte Substanz. Es werden 2,8 g = 29 % d. Th. farbloser Kristalle vom Schmelzpunkt $F_p = 94^\circ$ isoliert. Das IR-Spektrum ist in allen Einzelheiten identisch mit dem aus Benzophenon-dichlorid und Brenzcatechin dargestellten Produkt²⁵⁾.

13.1. 2-Phenyl-2-(p-tolyl)-1,3-benzodioxol (25_b)

Die Umsetzung erfolgt nach der unter 12. angegebenen Vorschrift.

Die Ausbeute an schwach gelb gefärbten Kristallen vom Schmelzpunkt $F_p = 55^\circ - 60^\circ$ beträgt 25 % d. Th. Von den durch Sublimation gereinigten Kristallen vom Schmelzpunkt $F_p = 62^\circ - 64^\circ$ wurde folgende Analyse erhalten:

4,470 mg Substanz:	13,68 mg CO_2 ,	2,210 mg H_2O
$C_{20}H_{16}O_2$ (288)	Ber.: C 83,40	H 5,60
	Gef.: C 83,51	H 5,53

IR-Spektrum in KBr (cm^{-1}):

3040, 1625, 1480, 1360, 1235, 1178, 1098, 1040, 1012, 953, 930, 912, 820, 800, 774, 748, 732, 698.

UV-Spektrum in n-Hexan:

λ_1	= 290	nm	$\log \epsilon_1$	= 4,33
λ_2	= 284	nm	$\log \epsilon_2$	= 4,44
λ_3	= 279,5	nm	$\log \epsilon_3$	= 4,41
(Schulter) λ_4	= 274	nm	$\log \epsilon_4$	= 4,31

13.2. Kondensation von 4-Methyl-benzophenon-dichlorid mit Brenzcatechin (25_b)

Darstellung von 4-Methyl-benzophenon-dichlorid⁵⁹⁾⁵⁸⁾

9,5 g (= 0,05 Mol) 4-Methyl-benzophenon werden mit 10,5 g (= 0,05 Mol) Phosphorpentachlorid innig verrieben. In einem 100 ml-Kolben mit Rückflußkühler und Trockenrohr erhitzt man zwei Stunden auf 110°-120°. Im Wasserstrahlvakuum (Trockenturm dazwischen) wird das Phosphor-oxychlorid abdestilliert. Restliche Phosphorpentachlorid-Kristalle beseitigt man im Ölpumpenvakuum. Der Rückstand ist ein gelbes Öl, das leicht zum Keton hydrolysiert. Dieses wird wegen seiner Empfindlichkeit nicht mehr destilliert und gleich zur Kondensation mit Brenzcatechin verwandt. Ausbeute: 10 g = 80 % d. Th.

Kondensation mit Brenzcatechin

Zu den 10 g (= 0,04 Mol) p-Methyl-benzophenon-dichlorid werden 4,4 g (= 0,04 Mol) Brenzcatechin gegeben. Beim Erwärmen auf dem Wasserbad tritt eine stürmische Chlorwasserstoffentwicklung ein. Nach zwei Stunden löst man in wenig trockenem Benzol und chromatographiert über basisches Aluminiumoxyd. Die erste Fraktion ist nach Abdampfen des Benzols ein hellgrün fluoreszierendes Öl, das beim Kühlen und Reiben erstarrt. Die erhaltenen Kristalle werden mit kaltem Petroläther gewaschen. Fp = 60°-65°; nach Sublimation Fp = 63°-64°.

14.1. 2-p-Anisyl-2-phenyl-1,3-benzodioxol (25_c)

Die Umsetzung erfolgt nach der unter 12. angegebenen

Vorschrift. Die Ausbeute an schwach gelblichen Kristallen vom Schmelzpunkt $F_p = 85^{\circ}-86^{\circ}$ beträgt 16 % d. Th.

4,542 mg Substanz: 13,150 mg CO_2 , 2,190 mg H_2O
 $C_{20}H_{16}O_3$ (304) Ber.: C 79,01 H 5,31
Gef.: C 79,02 H 5,40

IR-Spektrum in KBr (cm^{-1}):

3060, 2960, 2840, 1600, 1485, 1360, 1300, 1246, 1232,
1170, 1037, 1027, 1018, 1008, 950, 934, 908, 834,
813, 770, 756, 744, 700.

14.2. Kondensation von 4-Methoxy-benzophenon-
dichlorid mit Brenzcatechin (25_c)

4-Methoxy-benzophenon-dichlorid

Analog der Vorschrift 13.2.

Ausbeute: 99 % d. Th.

Kondensation mit Brenzcatechin

Analog der Vorschrift 13.2.

Ausbeute: 87 % d. Th.

Schmelzpunkt des 2-Phenyl-2-(p-anisyl)-1,3-benzodioxols:
 $F_p = 85^{\circ}-86^{\circ}$.

15. Spaltung des 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-benzo-
dioxols mit Phenylmagnesiumbromid

24,2 g (= 0,1 Mol) 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol werden in 100 ml abs. Äther gelöst. Zu dieser Lösung tropft man 0,1 Mol einer vorher titrierten Phenylmagnesiumbromid-Lösung. Die Reaktionsmischung wird gelbbraun und es fällt ein festes Produkt aus. Unter Sieden des Äthers wird noch 2 Stunden gerührt. Das Festprodukt wird abgesaugt, mit 2 N HCl aufgelöst und die wässrige Phase mit Äther im Extraktor ausgeäthert. Isoliert werden aus der Ätherphase 4 g Brenzcatechin, identifiziert durch Schmelzpunkt und IR-Spektrum. Das

oben erhaltene Filtrat wird mit 2 N Essigsäure neutralisiert. Es findet keine Reaktion mit überschüssiger Grignardverbindung statt. Die Phasen werden getrennt, es wird noch 3 mal nachgeäthert. Nach Trocknen der Ätherextrakte mit Pottasche und Abdampfen des Äthers erhält man 27 g eines hellroten Öles. Dieses enthält geringe Mengen an Brenzcatechin und Brenzcatechinmonobenzoat wie aus einem Dünnschichtchromatogramm hervorgeht. Mit Benzol wird daher über basisches Aluminiumoxid chromatographiert. Nach Abdampfen des Benzols erhält man 25,5 g eines farblosen Öles. Dieses wird i. V. destilliert. Bei einem Siedepunkt $K_p = 110^\circ/0,01 \text{ mm}$ erhält man 12 g, d. s. fast genau 50 % Ausgangsverbindung zurück. Der Destillationsrückstand kristallisiert bei längerem Stehen (2 Tage). Ausbeute: 7,5 g = 52 % d. Th.

Ein Teil der Substanz wird sublimiert: $F_p = 83^\circ-84^\circ$. Das IR-Spektrum ist in allen Einzelheiten identisch mit dem des authentischen Trityläthers.

16. Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat

16.1. mit Natrium-methylat

Aus 12,1 g (= 0,05 Mol) 2-Äthoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol und 0,05 Mol ätherischer HBF_4 stellt man sich das Kation (24) her. Das noch methylenchloridfeuchte Salz gibt man portionsweise unter Rühren und Eiskühlung in eine Lösung von 2,5 g ($\approx$ 0,1 Mol) Natrium in 80 ml abs. Methanol. Nach Zugabe von (24) ist die Reaktionsmischung blau geworden. Der überschüssige Methylalkohol wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Zur verbleibenden Mischung gibt man 250 ml Äther und

filtriert. Das nach Abdampfen des Äthers erhaltene Öl wird durch Chromatographie über basischem Aluminiumoxid (Benzol) gereinigt. Man erhält 2,4 g = 26 % d. Th. 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol, identifiziert durch sein IR- und NMR-Spektrum. Von der Äthoxy-Gruppe der Ausgangsverbindung ist im NMR-Spektrum nichts zu erkennen.

16.2. mit Natriumäthylat

Vorschrift wie unter 16.1. angegeben.

Die Ausbeute beträgt 27 % d. Th.

16.3. mit Natriumallylat

Vorschrift wie unter 16.1. angegeben.

Der zur Darstellung von Natriumallylat benötigte Allylalkohol wurde mit Pottasche absolutiert²⁶⁾.

Die Ausbeute beträgt 1,7 % d. Th.

IR- und NMR-Spektrum gleichen vollständig den Spektren der durch Umesterung (S. 73) erhaltenen Substanz.

17. 2-Methyl-2-phenyl-1,3-benzodioxol

Die Umsetzung von 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat mit Methylmagnesiumjodid erfolgt nach der unter 18.1. angegebenen Vorschrift.

Nach der Chromatographie über basischem Aluminiumoxid (Benzol) erhält man die gewünschte Verbindung als farblo-
ses Öl in einer Ausbeute von 17 % d. Th.

Kp = 90°-94°/0,01 mm

4,144 mg Substanz:	12,040 mg CO ₂ ,	2,080 mg H ₂ O
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ (212)	Ber.: C 79,25	H 5,66
	Gef.: C 79,29	H 5,61

IR-Spektrum als Film (cm⁻¹):

3030, 2960, 1475, 1440, 1370, 1350, 1270, 1238, 1175,
1095, 1078, 1000, 918, 903, 863, 797, 764, 732,
695.

NMR-Spektrum in CCl₄ (TMS intern, ppm):

7,48 ("Quart."), 7,14 ("Tripl."), 6,64 (Sing.),
1,87 (Sing.)

relative Intensitäten: 2 : 3 : 4 : 3

18.1. 2-Phenyl-1,3-benzo-dioxol (27) durch Umset-
zung von 2-Phenyl-1,3-benzo-dioxolium-fluoro-
borat mit LiAlH₄

12 g (= 0,05 Mol + geringer Überschuß) 2-Methoxy-
2-phenyl-1,3-benzodioxol werden mit 0,05 Mol ätheri-
scher HBF₄ umgesetzt. Das erhaltene Kation wird in abs.
Äther suspendiert. Dazu tropft man unter Eiskühlung und
Rühren eine Lösung von 480 mg (= 0,0125 Mol) LiAlH₄ in
80 ml Äther. Das gebildete Produkt ist gut ätherlöslich
und wird kontinuierlich abgesaugt in eine verdünnte
NaHCO₃-Lösung. Die Phasen werden getrennt, der Äther
mit Pottasche getrocknet. Nach der Chromatographie über
basischem Aluminiumoxid (Benzol) isoliert man 2 g =
20 % d. Th. einer Substanz vom Schmelzpunkt Fp = 51°-
52°. Von einer sublimierten Probe erhielt ich folgende
Analyse:

4,060 mg Substanz:	11,742 mg CO ₂ ,	1,850 mg H ₂ O
C ₁₃ H ₁₀ O ₂ (198)	Ber.: C 78,98	H 5,05
	Gef.: C 79,00	H 5,09

IR-Spektrum in KBr (cm⁻¹):

3060, 2960, 1620, 1480, 1380, 1350, 1230, 1095, 1030,
1015, 910, 795, 758, 738, 710, 697.

UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_1 = 278,5 \text{ nm}$ $\log \epsilon_1 = 3,34$
 $\lambda_2 = 283 \text{ nm}$ $\log \epsilon_2 = 3,36$
 $\lambda_3 = 289,5 \text{ nm}$ $\log \epsilon_3 = 3,25$

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm):

7,30 (breites, aufgespaltenes Sing.), 6,78 (Sing.),
7,70 (Sing.)

relative Intensitäten: 5 : 1 : 4

18.2. Kondensation von Brenzcatechin mit Benzaldehyd

5,5 g (= 0,05 Mol) Brenzcatechin werden mit 26,5 g (= 0,25 Mol) Benzaldehyd versetzt. Zu dieser Mischung gibt man 2 - 3 volle Spatel P_4O_{10} und erwärmt schwach (bei stärkerem Erwärmen setzt sofort die Kondensation zum Triphenylmethanfarbstoff ein!). Nach Abgießen vom P_4O_{10} wird zur Entfernung des überschüssigen Benzaldehyds in 2 N NaOH gelöst und mit H_2O_2 oxydiert. Danach extrahiert man mit Benzol. Der Rückstand ist ein braunes Öl. Davon wird eine geringe Menge präparativ dünn-schicht-chromatographisch abgetrennt. Man isoliert farblose Kristalle vom Fp = 49° - 50° , deren Spektren identisch mit denen des aus 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat und LiAlH_4 dargestellten Produktes sind.

19. Ringspaltung von 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-dioxol mit Lithiumaluminiumhydrid

22,8 g (= 0,1 Mol) 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzo-dioxol werden in 300 ml Benzol gelöst. In die siedende Lösung tropft man eine Suspension von 950 mg (= 0,025 Mol) LiAlH_4 in 25 ml Äther. Nachdem man 4 Stunden am Rückfluß gehalten hat, versetzt man mit einer wässrigen Seignettesalz-Lösung. Es ist kein unumgesetztes LiAlH_4 zu zerstören. Die Phasen werden getrennt, die wässrige

Phase wird mehrmals mit Benzol extrahiert und mit Pottasche getrocknet. Nach der Chromatographie über basischem Aluminiumoxid (Benzol) wird zunächst im Wasserstrahlvakuum destilliert. Bei 62° - $63^{\circ}/18$ mm destillieren 4 g = 66,5 % d. Th. Benzylmethyläther über, identifiziert durch Siedepunkt und

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm):

7,30 (Sing.), 4,35 (Sing.), 3,25 (Sing.)

relative Intensitäten: 5 : 2 : 3

Anschließende Destillation mit Ölpumpe liefert bei $110^{\circ}/0,01$ mm 11,4 g = 50 % der Ausgangsverbindung zurück, die durch ihr IR-Spektrum identifiziert wird.

20. 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol (39)

15 g (= 0,1 Mol) 2,3-Dihydroxynaphthalin und 18,2 g (= 0,1 Mol) Orthobenzoesäure-trimethylester werden in einer Destillationsapparatur auf 150° erhitzt, wobei der Alkohol abzudestillieren beginnt. Nach 2 Stunden sind 4,7 g = 73 % d. Th. übergegangen. Die im Destillationskolben verbliebenen Kristalle werden in Benzol gelöst und über basisches Aluminiumoxid chromatographiert. Aus der ersten Benzolfraktion erhält man 22,3 g = 80 % d. Th. eines farblosen, esterartig riechenden Produktes vom Schmelzpunkt $\text{Fp} = 85^{\circ}$ - 94° . Nach Umkristallisieren aus Ligroin beträgt der Schmelzpunkt 99° - 100° . Zur Analyse wird ein zweites Mal aus Ligroin umkristallisiert.

4,210 mg Substanz:	11,960 mg CO_2 ,	1,870 mg H_2O
$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (278)	Ber.: C 77,76	H 5,04
	Gef.: C 77,53	H 4,97

IR-Spektrum in KBr (cm^{-1}):

1464, 1290, 1250, 1220, 1198, 1160, 1110, 1076, 1050, 1022, 940, 930, 926, 900, 873, 851, 767, 741, 695.

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm):

7,82-7,27 (Mult.), 7,21 (Sing.), 3,5 (Sing.)

relative Intensitäten: 9 : 2 : 3

21. 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborat (40)

2,78 g (= 0,01 Mol) 2-Methoxy-2-phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol werden in 25 ml abs. Äther gelöst. Unter Rühren und Eiskühlung tropft man 1,5 ml (= 0,01 Mol + geringer Überschuß) 8 N ätherische HBF_4 zu. Es fallen sofort schön gelb gefärbte Kristalle aus, die abgesaugt, mit 25 ml trockenem Äther gewaschen und trocken gesaugt werden.

Ausbeute: 2,1 g = 63,5 % d. Th.

Das gelbe Fluoroborat schmilzt bei 182° - 187° unter Rotfärbung und Gasentwicklung. Da das Salz weniger feuchtigkeitsempfindlich ist als das entsprechende 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat, konnte ein IR-Spektrum in Nujol aufgenommen werden.

IR-Spektrum in Nujol (cm^{-1}):

1600, 1525, 1070-1030 ("Topf" - BF_4), 879, 768, 718.

NMR-Spektrum in flüssigem SO_2 (-10° , TMS extern, ppm):

8,30 (Dubl., feinaufgespalten), 8,05 (Sing.),

7,90-7,20 (Mult.)

relative Intensitäten: 2 : 2 : 7

22. Hydrolyse des 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxolium-fluoroborates zum 2,3-Dihydroxy-naphthalin-monobenzoat (41)

erfolgt nach der unter 11. angegebenen Vorschrift (Ausbeute: 91 %). Das isolierte Rohprodukt schmilzt bei 222° . Man erhält nach Umkristallisieren aus Isopropanol

und Trocknen bei 90° i. V. feine Blättchen. Fp = 227°.

3,923 mg Substanz:	11,117 mg CO ₂ ,	1,585 mg H ₂ O
C ₁₇ H ₁₂ O ₃ (264)	Ber.: C 77,28	H 4,55
	Gef.: C 77,44	H 4,52

IR-Spektrum in KBr (cm⁻¹):

3395, 3060, 1725, 1632, 1600, 1525, 1481, 1451, 1400,
1350, 1275, 1250, 1150, 1115, 1060, 905, 755, 710
(nur die charakteristischsten Banden).

23.1. Umsetzung des 2-Phenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-
dioxolium-fluoroborates mit Phenylmagnesium-
bromid

Vorschrift wie unter 12. angegeben.

Man isoliert das 2,2-Diphenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol
in einer Ausbeute von 51,5 %. Die Kristalle schmelzen
bei 156°-157°.

4,087 mg Substanz:	12,740 mg CO ₂ ,	1,780 mg H ₂ O
C ₂₃ H ₁₆ O ₂ (324)	Ber.: C 85,18	H 4,94
	Gef.: C 85,07	H 4,87

IR-Spektrum in KBr (cm⁻¹):

3020, 1450, 1270, 1235, 1205, 1150, 1045, 1020, 953, 918,
900, 858, 790, 763, 752, 700, 693.

23.2. Kondensation von Benzophenon-dichlorid mit
2,3-Dihydroxynaphthalin

erfolgt analog der unter 12. angegebenen Vorschrift.

Die Ausbeute an 2,2-Diphenyl-naphtho(2,3-d)-1,3-dioxol
beträgt 35 %. Das IR-Spektrum gleicht in allen Einzel-
heiten dem in 23.1. erhaltenen Produkt.

24. Photoaddukt aus Benzaldehyd und Phenanthren-
chinon³⁴⁾

Das durch Sublimation gereinigte Produkt schmilzt bei 185°-186°.

3,843 mg Substanz: 11,297 mg CO₂, 1,540 mg H₂O
C₂₁H₁₄O₃ (314) Ber.: C 80,30 H 4,46
Gef.: C 80,20 H 4,48

IR-Spektrum in KBr (cm⁻¹):

3370, 3080, 1720, 1632, 1600, 1500, 1450, 1318, 1290,
1275, 1255, 1182, 1170, 1115, 1080, 1070, 1025, 750,
721, 708.

25. Orthomesitylsäure-trimethylester (45) ⁺

Aus 300 ml abs. Methanol und 22,5 g Natrium bereitet man eine Methyllatlösung. Dazu tropft man langsam (ungefähr in 3 h) bei 60°-65° (genau einhalten!) 72 g (= 0,3 Mol) Trichlormethyl-mesitylen³²⁾ unter starkem Rühren. Es fällt sofort Natriumchlorid aus. Nach beendetem Zutropfen wird noch 18 h bei Zimmertemperatur gerührt. Danach wird abgesaugt, das NaCl mit 3 mal 20 ml Methanol gewaschen, der Methylalkohol abdestilliert und der zurückbleibende schwach gelb gefärbte Orthoester mit verdünnter Sodalösung gewaschen und 4 mal mit Äther extrahiert. Vor der Vakuumdestillation setzt man wenig Kalium-*t*-butylat zu. Bei 68,5°-69°/0,2 mm gehen 57 g = 85 % Orthoester über. Das Produkt ist gaschromatographisch einheitlich. Beim längeren Stehen kristallisiert die Verbindung. Fp = 30°-32°.

⁺) Vorschrift in Anlehnung an die Darstellung von Orthobenzoesäure-trimethylester³⁷⁾

3,891 mg Substanz: 9,955 mg CO₂, 3,070 mg H₂O
C₁₃H₂₀O₃ (224) Ber.: C 69,64 H 8,93
Gef.: C 69,82 H 8,82

IR-Spektrum als Film (cm⁻¹):

2925, 2830, 1610, 1435, 1375, 1244, 1160, 1085, 1055,
1010, 950, 850, 750.

NMR-Spektrum in CCl₄ (TMS intern, ppm):

6,76 (Sing.), 3,07 (Sing.), 2,42 (Sing.), 2,21 (Sing.)
relative Intensitäten: 2 : 9 : 6 : 3

26. 2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxol (46)

11 g (= 0,1 Mol) Brenzcatechin, 23 g (= 0,1 Mol + geringer Überschuß) Orthomesitylsäure-trimethylester und eine Spatelspitze trockene Sulfosalicylsäure gibt man in einer Destillationsapparatur mit Kapillare zusammen. Als Vorlage dient ein Kühlfinger, der sich in einem Methanol/Trockeneisbad befindet. Unter Ölpumpenvakuum (1 mm) findet bei 70° die Reaktion statt. Nach einer Reaktionszeit von 9 Stunden befinden sich 9 g eines flüssigen Produktes im Kühlfinger. Von diesen 9 g destillieren bei 120° Ölbadtemperatur 2 g Methanol ab (gaschromatographisch einheitlich). Die verbleibenden 7 g bestehen zu 80 % = 5,6 g aus Guajakol und zu 5 % = 350 mg aus Veratrol, 15 % = 1 g bestehen aus Mesitylsäure-methylester.

Die Hauptmenge der Kondensationsmischung wird sofort zur Entfernung der Sulfosalicylsäure sowie zur Abtrennung von wenig unumgesetzten Brenzcatechin in wenig Benzol gelöst und über basisches Aluminiumoxid chromatographiert. Zuletzt wird mit Aceton eluiert. Dabei können noch 2 g Guajakol isoliert werden. Alle anderen Fraktionen werden nach Abdunsten des Benzols vereinigt, mit wenig Kalium-t-butylat versetzt und destilliert. Bei einem Kp = 74°-75°/0,4 mm gehen 11,4 g Mesitylsäure-

methylester über. Der geringe Rückstand wird in wenig Ligroin gelöst, filtriert und zur Kristallisation ins Kühlfach gestellt. Nach 2 Tagen isoliert man 200mg der gewünschten Substanz.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3 (Wilkins) 6 m Siliconsäule SE 30, 220°, 190 ccm H₂/Min., Retentionszeiten: 4,9 Min. für Guajakol, 5,3 Min. für Veratrol. Zusammenfassend wurden also folgende Substanzen isoliert:

Methanol	= 2,0 g
Veratrol	= 0,35 g
Guajakol	= 7,6 g
Mesitylsäure-methylester	= 12,7 g
2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxol	= 0,2 g

Charakterisierung des 2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxols:

1,839 mg Substanz: 5,097 mg CO₂, 1,095 mg H₂O
C₁₇H₁₈O₃ (270) Ber.: C 75,56 H 6,67
Gef.: C 75,63 H 6,70

IR-Spektrum in KBr (cm⁻¹):

3060, 3000, 2960, 2940, 2840 (auffallend viele C-H-Schwingungen), 1480, 1305, 1283, 1240, 1190, 1175, 1085, 1015, 1000, 910, 880, 850, 830, 815, 755, 740. (Charakteristische Banden).

UV-Spektrum in n-Hexan: $\lambda_1 = 286 \text{ nm}$ $\log E_1 = 3,59$
 $\lambda_2 = 279 \text{ nm}$ $\log E_2 = 3,75$
 $\lambda_3 = 274 \text{ nm}$ $\log E_3 = 3,69$
(Schulter) $\lambda_4 = 270 \text{ nm}$ $\log E_4 = 3,59$

Schmelzpunkt der Substanz: Fp = 60°-104°.

NMR-Spektrum in CCl₄ (TMS intern, ppm): 7,35 (Sing.), 6,89 (Sing.), 6,77 (Sing.), 3,32 (Sing.), 2,45-2,15 (Mult.)
relative Intensitäten: 6 : 3 : 9

27. 2-Mesityl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat (47)

406 mg (= 1,5 Mol) 2-Mesityl-2-methoxy-1,3-benzodioxol werden in 15 ml abs. Äther gelöst. Dazu tropft man 1,5 Mol ätherische HBF_4 . Es fallen sofort farblose Kristalle aus, die man unter Feuchtigkeitsausschluß absaugt und mit Äther wäscht. Die i. V. getrockneten Kristalle schmelzen bei 163° - 170° unter Zersetzung und Orangefärbung. Sie sind kaum feuchtigkeitsempfindlich. Ausbeute: 400 mg = 82 % d. Th.

NMR-Spektrum in CF_3COOH (TMS intern, ppm):

8,02 (Dubl.), 7,45 (Sing.), 2,93 (Sing.), 2,51 (Sing.)
relative Intensitäten: 4 : 2 : 6 : 3

28. Mesitylsäure-(2-hydroxy-phenylester)

Die Hydrolyse des 2-Mesityl-1,3-dioxolium-fluoroborates erfolgt wie unter 11. angegeben.

Trotz mehrfacher Säulenchromatographie gelingt es nicht, den dünnstschichtchromatographisch einheitlichen Monoester zu kristallisieren. Auch die Sublimation führt zu keinem festen Produkt.

4,435 mg Substanz:	12,072 mg CO_2 ,	2,645 mg H_2O
$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_3$ (256)	Ber.: C 75,00	H 6,25
	Gef.: C 74,42	H 6,69

IR-Spektrum in KBr (cm^{-1}):

3400, 2950, 1745, 1725, 1620, 1600, 1510, 1460, 1300, 1260, 1235, 1175, 1120, 1098, 1020, 805, 748.

UV-Spektrum in Äthanol: λ_1 = 243 nm $\log \epsilon_1$ = 3,75
 λ_2 = 275,5 nm $\log \epsilon_2$ = 3,69

29. Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat (48)

5,6 g (= 0,025 Mol) Orthomesitylsäure-trimethylester werden in 50 ml abs. Äther gelöst und mit Methanol-

Trockeneis gekühlt. Unter Rühren wird 0,025 Mol ätherische HBF_4 zugegeben. Es fallen schöne farblose Kristalle aus, die unter Feuchtigkeitsausschluß abgesaugt und mit trockenem Äther gewaschen werden. Die über P_{40} haltbaren Kristalle schmelzen bei $\text{Fp} = 89^\circ\text{--}91^\circ$ (Einschmelzröhrchen).

Ausbeute: 6,5 g = 93 % d. Th.

4,519 mg Substanz: 8,210 mg H_2O , 2,545 mg CO_2
 $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{BF}_4$ (279) Ber.: C 51,61 H 6,09
Gef.: C 49,58 H 6,30 +)

NMR-Spektrum in SO_2 (-10° , TMS extern, ppm):

6,71 (Sing.), 4,23 (Sing.), 1,88 (Sing.)

relative Intensitäten: 2 : 6 : 9

30. Umsetzung von Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat mit 2,6-Dimethyl-pyron-(4)

6,5 g Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat werden in 20 ml trockenem Äthylenchlorid gelöst. Unter Rühren gibt man bei Zimmertemperatur 3,1 g 2,6-Dimethyl-pyron-(4) fest zu. Die Reaktion findet unter schwacher Erwärmung sofort statt. Es fallen schöne farblose Kristalle aus. Nach kurzem Nachrühren wird abgesaugt und mit Äther gewaschen. Ausbeute: 3 g = 57,5 % d. Th. Das Rohprodukt schmilzt bei 170° , nach Umkristallisieren aus Eisessig $\text{Fp} = 173^\circ\text{--}175^\circ$.

4,081 mg Substanz: 6,410 mg CO_2 , 1,835 mg H_2O
 $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{BF}_4\text{O}_2$ (225) Ber.: C 42,67 H 4,89
Gef.: C 42,92 H 5,03

+) Die schlechte Übereinstimmung mit den berechneten Werten ist auf die Feuchtigkeitsempfindlichkeit des Salzes zurückzuführen.

NMR-Spektrum in CF_3COOH (TMS intern, ppm):

7,18 (Sing.), 4,27 (Sing.), 2,75 (Sing.)

relative Intensitäten: 2 : 3 : 6

Nach der Identifizierung des 4-Methoxy-2,6-dimethylpyrylium-fluoroborates wird im Filtrat quantitativ gaschromatographisch die Ausbeute an Mesitylsäure-methylester bestimmt. Ausbeute: 100 % d. Th.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3 (Wilkens) 2 m Siliconsäule SF 96, 135°, 80 ccm H_2 /Min., Retentionszeit: 6 Min.

31. Umsetzung von Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat mit Brenzcatechin

In eine Lösung von 3 g Brenzcatechin in 50 ml trockenem Äthylenchlorid werden 6,5 g Dimethoxy-mesitylcarbonium-fluoroborat gegeben. Nach 12 stündigem Rühren bei Zimmertemperatur gibt man den Ansatz in eine wässrige Natriumhydrogencarbonat-Lösung, trennt die Phasen, extrahiert 3 mal mit Äthylenchlorid und trocknet mit CaCl_2 .

Die quantitative gaschromatographische Ausbeutebestimmung ergibt 100 % Mesitylsäure-methylester und 83 % Guajakol.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3 (Wilkens) 2 m Siliconsäule SF 96, 130°, Trägergas: H_2 , 135 ccm/Min., Retentionszeiten: 1,5 Min. für Guajakol, 4,5 Min. für Mesitylsäure-methylester.

32. 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat durch Umsetzung von Dimethoxy-phenylcarbonium-fluoroborat mit Brenzcatechin

In eine eisgekühlte Suspension von 2,7 g (= 0,025 Mol) Brenzcatechin in 15 ml trockenem Äthylenchlorid trägt

man 4,7 g (= 0,02 Mol) Dimethoxy-phenylcarbonium-fluoroborat¹³⁾ ein. Unter Schütteln und Wegnahme der Kühlung entsteht nach 5 Min. eine orange-gelbe klare Lösung, aus der nach weiteren 2 Min. Schütteln schöne farblose Kristalle ausfallen. Diese werden abgesaugt, mit trockenem Äther gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet $F_p = 150^{\circ}\text{--}160^{\circ}$ (Einschmelzröhrchen) unter Rotfärbung und Gasentwicklung.

Ausbeute: 700 mg = 12,5 % d. Th.

Das NMR-Spektrum in Trifluoressigsäure ist identisch mit dem NMR-Spektrum des aus 2-Methoxy-2-phenyl-1,3-benzodioxol und ätherischer HBF_4 entstehenden Produktes.

Die Hydrolyse der 700 mg 2-Phenyl-1,3-benzodioxolium-fluoroborat führt quantitativ zum Brenzcatechin-mono-benzoat ($F_p = 131^{\circ}$).

33. Umsetzung von Dimethoxy-phenylcarbonium-fluoroborat mit 2,6-Dimethyl-pyron-(4)

Die Reaktion erfolgt nach der unter 30. angegebenen Vorschrift.

Das 4-Methoxy-2,6-dimethyl-pyrylium-fluoroborat entsteht in einer Ausbeute von 55,5 % d. Th.

34. Umsetzung von 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol mit Bortrifluorid-ätherat

Für die Ausbeuteangaben wird die Reaktionsgleichung auf S. 50 zugrundegelegt.

Die Reaktion wird in einem Frittengefäß ausgeführt (Abb.24). 9,1 g (= 0,05 Mol) 2,2-Dimethoxy-1,3-benzodioxol werden in 20 ml abs. Äther gelöst. Unter Eiskühlung und Rühren tropft man 4,7 g (= 0,033 Mol) Bortrifluorid-ätherat zu. Es fallen feine Kristalle aus,

die abgesaugt und 5 mal mit 100 ml abs. Äther gewaschen werden. Die im Ölpumpenvakuum bei Zimmertemperatur getrockneten Kristalle, 3,2 g = 66 % d. Th. schmelzen im Einschmelzröhrchen bei 110° - 130° . Das NMR-Spektrum in flüssigem SO_2 liefert nur ein Signal, ein Singulett bei 3,90 ppm. Das Spektrum ist identisch mit dem NMR-Spektrum des aus Orthokohlensäure-tetramethylester und Bortrifluorid-ätherat erhaltenen Fluoroborates¹³⁾.

Die 3,2 g = 0,017 Mol des Trimethoxy-carbonium-fluoroborates werden in eine Lösung von 1,2 g Natrium in 40 ml abs. Methanol gegeben. Die blaue Mischung wird mit Wasser versetzt, mehrmals ausgeäthert und mit Pottasche getrocknet. Bei Normaldruck wird der Äther über eine Kolonne abdestilliert. Zwischen 80° und 90° gehen 5,5 g einer Mischung aus wenig Äther, Methanol und dem gewünschten Orthoester über. Die Ausbeute an Orthoester wird gaschromatographisch ermittelt.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3, 2 m Siliconsäule SF 96, 70° , 80 ccm H_2 /Min., Retentionszeit: 2 Min.

Die Mischung enthält 1,2 g = 52 % d. Th. Orthokohlensäure-tetramethylester.

Eine geringe Menge des Orthoesters wurde gaschromatographisch abgetrennt. Das IR-Spektrum ist identisch mit dem des Orthoesters, der aus Chlorpikrin und Natrium-methylat erhalten wurde.

Filtrat

Das oben erhaltene gelb bis rot gefärbte ätherische Filtrat wird kurz mit Wasser ausgeschüttelt und mit CaCl_2 getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterbleiben 6,2 g eines kristallisierten Produktes. Eine geringe Menge davon wird in Aceton gelöst. Mit Hilfe einer Testmischung aus Guajakol, Brenzcatechin-carbonat und Aceton kann die Ausbeutebestimmung gaschromatographisch durchgeführt werden.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3, 2 m Siliconsäule SF 96, 120°, 80 ccm H₂/Min., Retentionszeiten: 3,7 Min. für Guajakol, 4,3 Min. für Brenzcatechin-carbonat.

Ergebnis der Ausbeutebestimmung: 3,1 g = 91 % d. Th.

Brenzcatechin-carbonat und 3,1 g = 100 % d. Th.

Guajakol.

Nach der säulenchromatographischen Trennung der beiden Komponenten an Kieselgel mit Benzol erhält man 1,3 g Brenzcatechin-carbonat (es zersetzt sich teilweise an der Säule) und 2,8 g Guajakol. Beide Substanzen werden durch ihre IR-Spektren mit den authentischen Substanzen identifiziert.

35. Alkylierungsversuch von Brenzcatechin-carbonat mit Triäthyloxonium-fluoroborat

13,6 g (= 0,1 Mol) Brenzcatechin-carbonat⁶⁰⁾ und 19 g (= 0,1 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat werden in einer Destillationsapparatur zusammen erhitzt. Es findet keine Abspaltung von Äther statt. Bei 100° ist die Mischung geschmolzen und es beginnt die Zersetzung des Oxoniumsalzes.

Auch die Verwendung von Methylenchlorid und Äthylenchlorid als Lösungsmittel führte nicht zum Ziel.

36. 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat (67)

19 g (= 0,1 Mol) Triäthyloxonium-fluoroborat und 12 g (= 0,1 Mol + geringer Überschuß) Trimethylen-carbonat⁵¹⁾ werden in einer Destillationsapparatur auf 70°-75° erwärmt. Bei 35° schmilzt die Mischung und man beginnt mit Magnetrührer zu rühren. Bei 55° bilden sich die ersten Gasblasen, bei 70°-75° erfolgt heftige Gasentwicklung. Innerhalb von 45 Min. destillieren 6 ml Äther ab.

Danach wird kurz Wasserstrahlvakuum angelegt, wobei weitere 3 ml Äther abdestillieren. Das Reaktionsprodukt ist schwach braun gefärbt und kristallisiert auch nicht immer bei längerem Stehen im Kühlschrank. Für die folgenden Reaktionen wurde es als zähes Öl eingesetzt. Ausbeute: 21,6 g.

37. 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan (68)

Das in 36. erhaltene 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat (21,6 g) gibt man langsam in eine eisgekühlte Lösung von 2,5 g ($> 0,1$ Mol) Natrium in 80 ml Äthanol. Unter schwacher Erwärmung tritt die Reaktion ein. Es entsteht ein Niederschlag von NaBF_4 . Nach kurzem Nachrühren nimmt man mit Äther auf, gibt Wasser hinzu, trennt die Phasen, äthert nach, trocknet mit Pottasche und destilliert. Bei $35^\circ\text{--}37^\circ/0,2$ mm gehen 9,5 g = 54 % d. Th. eines gaschromatographisch einheitlichen Orthoesters über.

4,153 mg Substanz:	8,292 mg CO_2 ,	3,445 mg H_2O
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_4$ (176)	Ber.: C 54,54	H 9,09
	Gef.: C 54,50	H 9,28

NMR-Spektrum in CCl_4 (TMS intern, ppm):

3,95 (Tripl.), 3,60 (Quart.), 1,65 (Quint.), 1,17 Tripl.)
relative Intensitäten: 4 : 4 : 2 : 6

38. Hydrolyse des 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborates

17 g (= 0,2 Mol) Natriumhydrogencarbonat werden in 175 ml Wasser gelöst und mit 150 ml Äther überschichtet. Unter Rühren wird das in 36. hergestellte Fluoroborat zugegeben. Die Phasen werden getrennt, mit Pottasche getrocknet. Bei einem Siedepunkt $K_p = 58^\circ\text{--}61^\circ/0,05$ mm geht der Äthyl- γ -hydroxypropyl-kohlensäure-ester über. Ausbeute: 3,1 g = 20 % d. Th.

Bei der Destillation bleiben 5 g eines hochviskosen Rückstandes, dessen Aufarbeitung unten beschrieben wird.

Analyse des Äthyl- γ -hydroxypropyl-kohlensäure-esters

4,235 mg Substanz: 7,559 mg CO₂, 3,030 mg H₂O
C6H12O4 (148) Ber.: C 48,65 H 8,11
Gef.: C 48,71 H 8,00

Molgewicht: osmotrisch in CHCl₃ 150 (theoret. 148).

IR-Spektrum als Film (cm⁻¹):

3330, 2915, 1740, 1460, 1395, 1375, 1365, 1320, 1250,
1080, 1040, 1007, 960, 925, 883, 862, 792.

NMR-Spektrum in CDCl₃ (TMS intern, ppm):

4,28 (Quart.), 3,79 (Tripl.), 2,49 (Sing.), 1,94 (Quint.),
1,35 (Tripl.)

relative Intensitäten: 4 : 2 : 1 : 2 : 3

Die 5 g des Destillationsrückstandes werden in wenig Essigester gelöst und über Kieselgel chromatographiert. Nach Abdunsten des Lösungsmittels isoliert man 1,2 g eines dünnstichtchromatographisch einheitlichen Produktes. Dieses wird in einer Mikrodestillationsapparatur destilliert. Siedepunkt des hochviskosen farblosen Öles Kp = 150°-160°/0,001 mm.

3,797 mg Substanz: 6,765 mg CO₂, 2,540 mg H₂O
C10H18O7 (250) Ber.: C 48,00 H 7,20
Gef.: C 48,62 H 7,49

Molekulargewicht: osmotrisch in CHCl₃ 245 (theoret. 250)

IR-Spektrum als Film (cm⁻¹):

3500, 2980, 1750, 1465, 1400, 1370, 1335, 1250, 1090,
1035, 968, 927, 792.

NMR-Spektrum in CDCl₃ (TMS intern, ppm):

4,30 (Mult.), 3,75 (Tripl.), 2,99 (Sing.), 2,05 (Quint.),
1,90 (Quint.), 1,31 (Tripl.)

relative Intensitäten: 8 : 2 : 1 : 4 : 3

39. 2-Äthoxy-1,3-dioxenium-fluoroborat (76) durch
Umsetzung von 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan mit
ätherischer HBF_4

880 mg (= 1/200 Mol) 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan löst man in 10 ml absolutem Äther, kühlt mit Methanol/Trockeneis und versetzt diese Lösung mit 1/200 Mol ätherischer HBF_4 . Unter Rühren läßt man auf Zimmertemperatur erwärmen. Nach wenigen Minuten bilden sich schöne farblose Kristalle, die mit einer Oxoniumfritte abgesaugt, mit Äther gewaschen und i. V. getrocknet werden. Ausbeute: 800 mg = 74 % d. Th., Fp = 48° - 52° .

NMR-Spektrum in CF_3COOH (TMS intern, ppm):

5,08 (Tripl.), 4,75 (Quart.), 2,60 (Quint.), 1,56 (Tripl.), 1,50 (Tripl.)

relative Intensitäten: 4 : 2 : 2 : 3

Analog der unter 37. angegebenen Vorschrift entsteht mit Natriumäthylat in 46 %-iger Ausbeute das 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxan. Die Ausbeutebestimmung wurde gaschromatographisch durchgeführt.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3 (Wilkens), 2 m Siliconsäule SF 96, 130° , 130 ccm H_2 /Min., Retentionszeit: 2 Min.

Analog der unter 38. angegebenen Vorschrift entsteht bei der Hydrolyse mit wässriger Natriumbicarbonat-Lösung Äthyl-γ-hydroxypropyl-carbonat in 28 %-iger Ausbeute. Die Ausbeutebestimmung erfolgte wieder gaschromatographisch.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3 (Wilkens), 2 m Siliconsäule SF 96, 138° , 110 ccm H_2 /Min., Retentionszeit: 1 Min.

40. 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat

Die Darstellung erfolgt wie unter 39. angegeben.

Ausbeute: 90 % d. Th.

Die Kristalle sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich, so daß schon die Bestimmung des Schmelzpunktes Schwierigkeiten bereitet.

NMR-Spektrum in CF_3COOH (TMS intern, ppm):

5,39 (Sing.), 5,04 (Quart.), 1,63 (Tripl.)

relative Intensitäten: 4 : 2 : 3

41. Umsetzung von 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat mit Natriumäthylat

900 mg (= 0,0044 Mol) 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat werden zu einer aus 10 ml abs. Äthanol und 350 mg Natrium bereiteten Lösung von Natriumäthylat gegeben.

Aus der Reaktionsmischung fällt sofort Natriumfluoroborat aus. Nach kurzem Nachrühren wird mit Wasser versetzt, 5 mal mit Äther extrahiert, mit Pottasche getrocknet und der Äther verdampft. Die gaschromatographisch bestimmte Ausbeute beträgt 550 mg = 76,5 % d. Th. Das IR-Spektrum einer präparativ abgetrennten Menge des entstandenen 2,2-Diäthoxy-1,3-dioxolans ist in allen Einzelheiten mit dem der authentischen Verbindung identisch.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3 (Wilkins), 2 m Siliconsäule SF 96, 130°, 140 ccm H_2 /Min., Retentionszeit: 1,3 Min.

42. Hydrolyse von 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat mit Natriumhydrogencarbonat

1,46 g (= 0,009 Mol) 2-Äthoxy-1,3-dioxolenium-fluoroborat gibt man in eine Lösung von 1,5 g NaHCO_3 in 50 ml Wasser, überschichtet mit 50 ml Äther. Zunächst wird

3 mal mit Äther, dann wegen der guten Wasserlöslichkeit von Äthylenglykol-carbonat noch 12 Stunden mit Methylenchlorid im Extraktor extrahiert. Nach Abdampfen der Hauptmenge an Äther bzw. Methylenchlorid kann die Ausbeute gaschromatographisch bestimmt werden. Äthylenglykol-carbonat entsteht in einer Ausbeute von 47 % d. Th. Eine geringe Menge wird präparativ gaschromatographisch abgetrennt. Der Vergleich von IR- und NMR-Spektrum mit denen des authentischen Produktes zeigt eindeutig das Vorliegen von Äthylenglykol-carbonat an.

In nur 23,5 %-iger Ausbeute entsteht der Äthyl- β -hydroxy-äthyl-kohlensäure-ester, der präparativ gaschromatographisch nur schwer vom Äthylenglykol-carbonat abzutrennen ist.

Gaschromatographie: Aerograph A-90-P3 (Wilkins), 2 m Siliconsäule, 120°, 140 ccm H₂/Min., Retentionszeiten: 1 Min. für Äthylenglykol-carbonat und 1,7 Min. für Äthyl- β -hydroxyäthyl-carbonat.

4,352 mg Substanz:	6,815 mg CO ₂ ,	2,920 mg H ₂ O
C ₅ H ₁₀ O ₄	(134)	Ber.: C 44,77 H 7,52
		Gef.: C 42,73 ^{+) H 7,50}

IR-Spektrum als Film (in cm⁻¹):

3330, 2920, 1745, 1640, 1450, 1395, 1375, 1270, 1070, 1012, 898, 878, 845, 790.

Bis auf geringe Abweichungen gleicht das Spektrum dem IR-Spektrum von Äthyl- γ -hydroxypropyl-carbonat.

^{+) Die Abweichung vom berechneten Wert ist auf die Verunreinigung an Äthylenglykol-carbonat zurückzuführen, obgleich die Analysenprobe präparativ gaschromatographisch abgetrennt wurde.}

Literaturverzeichnis

- 1) E. Klingsberg
J. Amer. chem. Soc. 84, 3410 (1962)
- 2) W. R. H. Hurtley, S. Smiles
J. chem. Soc. (London) 1926, 1821
- 3) W. Kirmse, L. Horner
Liebigs Ann. Chem. 614, 4 (1958)
- 4) L. Soder, R. Wizinger
Helv. chim. Acta 42, 1733 (1959)
- 5) D. Leaver, W. A. H. Robertson
Proc. chem. Soc. (London) 1960, 252
- 6) R. Mayer, B. Gebhardt
Chem. Ber. 97, 1298 (1964)
- 7) R. Wizinger, D. Dürr
Helv. chim. Acta 46, 2172 (1963)
- 8) W. Ried, R. Dietrich
Liebigs Ann. Chem. 639, 32 (1961)
- 9) H. Gross, J. Rusche
Angew. Chem. 76, 534 (1964)
- 10) J. Burkhardt, R. Feinauer, E. Gulbins, K. Hamann
Chem. Ber. 99, 1912 (1966)
- 11) A. T. Balaban
Rev. Roumaine Chim. (1966, im Druck)
- 12) H. Meerwein
Privatmitteilung 1964
- 13) H. Meerwein, K. Bodenbenner, P. Borner, F. Kunert,
K. Wunderlich, Liebigs Ann. Chem. 632, 38 (1960)
- 14) K. Schromm
Arbeitsbericht, Marburg 1963
- 15) H. Baganz, L. Domaschke
Chem. Ber. 91, 2110 (1958)
- 16) H. Follmann
Dissertation, Marburg 1964
- 17) H. Witzel
Privatmitteilung 1964
- 18) J. R. Morris, F. L. Pilar
Chem. and Ind. 1960, 469
- 19) G. Del Re
J. chem. Soc. (London) 1962, 3324

- 20) H. A. Staab
Einführung in die theoretische organische Chemie,
Verlag Chemie, Weinheim 1964, S. 154
- 21) W. Lange
Ber. dtsh. chem. Ges. 59, 2110 (1926)
- 22) H. Brederick, H. Heckh
Chem. Ber. 91, 1314 (1958)
- 23) K. Biemann
Mass Spectrometry, Mc Graw Hill, New York 1962, S.75
- 24) F. Sachs, R. Thonet
Ber. dtsh. chem. Ges. 37, 3328 (1904)
- 25) H. S. Mason
J. Amer. chem. Soc. 66, 1157 (1944)
- 26) A. I. Vogel
Text-Book of Practical Organic Chemistry,
3rd Ed., Longmans, Green & Co., London 1957, S. 459
- 27) G. Berti
Gazz. chim. ital. 87, 659 (1957)
- 28) G. Sloof
Rec. 54, 995 (1935)
- 29) G. J. Claus, G. L. Morgenthau
J. Amer. chem. Soc. 73, 5005 (1951)
- 30) A. E. Tschitschibabin
Ber. dtsh. chem. Ges. 38, 563 (1905)
- 31) H. Gross, J. Rusche, H. Bornowski
Liebigs Ann. Chem. 675, 142 (1964)
- 32) H. W. Post
J. org. Chemistry 1, 231 (1937)
- 33) H. Böhme, R. Neidlein
Chem. Ber. 95, 1859 (1962)
- 34) A. Schönberg, R. Moubacher
J. chem. Soc. (London) 1939, 1431
- 35) R. F. Moore, W. A. Waters
J. chem. Soc. (London) 1953, 238
- 36) H. Hart, R. W. Fish
J. Amer. chem. Soc. 83, 4465 (1961)
- 37) F. Kunert
Dissertation, Marburg 1956, S. 47
- 38) S. Mc Elvain, I. Venerable
J. Amer. chem. Soc. 72, 1661 (1950)

- 39) S. Hünig
Angew. Chem. 76, 400 (1964)
- 40) R. Gompper, E. Kutter
Chem. Ber. 98, 1366 (1965)
- 41) L. J. Bellamy, R. J. Pace
Spectrochim. Acta, 19, 1831 (1963)
- 42) R. Mecke, A. Lüttringhaus
Z. Naturforsch., 10b, 367 (1955)
- 43) H. Goetz, E. Heilbronner
Helv. chim. Acta, 47, 387 (1960)
- 44) T. Mukai
J. chem. Soc. Japan 1958, 1547
- 45) M. S. Newman, R. W. Addor
J. Amer. chem. Soc. 75, 1263 (1953)
- 46) M. S. Newman, R. W. Addor
J. Amer. chem. Soc. 77, 3791 (1955)
- 47) R. W. Thomas
Chem. Abstr., 54, 2182 (1960)
- 48) G. R. Slayton, J. W. Simmons, J. H. Goldstein,
J. chem. Physics 22, 1678 (1954)
- 49) H. Meerwein, P. Borner, O. Fuchs, H. J. Sasse,
H. Schrodtt, J. Spille
Chem. Ber. 89, 2071 (1956)
- 50) H. Morschel
Dissertation, Marburg 1957
- 51) W. H. Carothers, F. v. Natta
J. Amer. chem. Soc. 52, 322 (1930)
- 52) J. H. Beynon
Mass Spectrometry and its Applications to Organic
Chemistry, Elsevier Publishing Company, Amsterdam-
London-New York 1960, S. 375
a) ibid. S. 382
- 53) M. E. Kuehne
J. Amer. chem. Soc. 81, 5400 (1959)
- 54) L. J. Bellamy
The infra-red Spectra of Complex Molecules,
Methuen, London 1958, S. 156
- 55) G. Sandris, G. Ourisson
Bull. Soc. chim. France 1958, 350
- 56) J. L. Hales, J. Idris Jones, W. Kynaston
J. chem. Soc. (London) 1957, 618

- 57) J. Sondermann
Diplomarbeit, Marburg 1962, S. 54
- 58) F. C. Hahn
J. Amer. chem. Soc. 43, 175 (1921)
- 59) B. Overton
Ber. dtsh. chem. Ges. 26, 26 (1893)
- 60) Org. Synth. 33, 74 (1953)

Meinem verehrten Lehrer,
Herrn Professor Dr. K. D i m r o t h ,
danke ich sehr herzlich für die Themen-
stellung, seine wertvollen Ratschläge
und die stets großzügige Förderung und
Unterstützung.

Lebenslauf

Am 23. September 1939 wurde ich als Sohn des Bankbeamten Paul Heinrich und seiner Ehefrau Charlotte, geb. Pollack in Leipzig geboren. Ab Herbst 1945 besuchte ich die Volksschule in Leipzig bis 1953 und von 1953 - 1955 die dortige Petri-Oberschule. Seit Frühjahr 1955 war ich Schüler des Goethe-Gymnasiums in Neu-Isenburg, wo ich am 3. März 1960 die Reifeprüfung ablegte.

Im Sommersemester 1960 begann ich mit dem Studium der Chemie an der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität in Frankfurt/Main, bestand dort am 17.5.1962 die Diplomchemiker-Vorprüfung und im Mai 1964 das Diplomchemiker-Hauptexamen. Ab Oktober 1964 war ich als wissenschaftliche Hilfskraft am Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg tätig, seit Januar 1965 bin ich Verwalter einer Assistentenstelle.

Die Diplomarbeit fertigte ich von Juni 1964 bis Dezember 1964 im Chemischen Institut der Philipps-Universität Marburg an unter der Anleitung von Herrn Professor Dr. K. Dimroth. Unter seiner Leitung entstand ebenfalls die vorliegende Arbeit in der Zeit von Juni 1964 bis Juli 1966.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren und Dozenten:

Balli, Czerny, Dimroth, Freise, Fritz, Hartmann, Kirmse, Kuhn, Mahr, Müser, Musso, Pfeleiderer, Ried, Royen, Sauer, Schläfer, Schmid, Teuber, Wieland, Winnacker.

